

# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESSENIUS

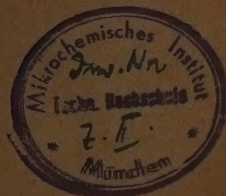
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESSENIUS

126. BAND

DRITTES HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN  
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1943

Z. anal.  
Chem.

## Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen. Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie. Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

*Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden,  
Kapellenstraße 11/15.*

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als  $1\frac{1}{2}$  Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40. Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 126

## Inhaltsverzeichnis

Heft 3

### Originalabhandlungen

|                                                                                                                                                             | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Pfeiffer, H., Eine colorimetrische Bestimmung von Eisen in Chrombädern (mit 1 Abbildung) . . . . .                                                          | 81    |
| Bielenberg, W. und Kühn, K., Über die Anwendung eines elektrometrischen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Oxybenzolen (mit 1 Abbildung) . . . . . | 88    |
| Ruziczka, W., Beitrag zur jodometrischen Bestimmung organischer Säuren und Hydrolysate . . . . .                                                            | 94    |
| Klatt, W. und Dozincl, Ch., Der Einfluß von Ammoniumchlorid auf die Manganwerte bei der Eisen- und Manganbestimmung (mit 1 Abbildung) . . . . .             | 97    |

### Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

#### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Literatur (G. Schwarzenbach) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 101 |
| Chromatographische Analyse (Ch. Sannicé. W. G. Brown. H. Flood. Ch. Lapp und K. Erali. H. Brockmann und Hella Schodder. H. H. Strain. P. Ruggli und P. Jensen. E. Waldschmidt-Leitz. P. Fisher-Jørgensen und M. Tønnesen. G. Schramm und J. Primosigh. G.-M. Schwab und K. Jockers. G.-M. Schwab. G. Siewert und H. Jungnickel. |     |

*Fortsetzung III. Umschlagseite*



## Eine colorimetrische Bestimmung von Eisen in Chrombädern.

Von

H. Pfeiffer.

Aus dem chemischen Werkslaboratorium der Siemens-Reiniger-Werke  
A.-G., Erlangen.

[Eingegangen am 15. März 1943.]

Da für größere Chrombäder in der Regel Eisenwannen Verwendung finden, ist trotz Schutzverkleidung der Gefäßwände ein zunehmender Eisengehalt im Chrombad-Elektrolyten nicht zu vermeiden. Auch durch die zu verchromende Ware kann Eisen in das Bad gelangen. Nach neueren Arbeiten (1)\* soll allerdings ein bestimmter Eisengehalt die Eigenschaften des abgeschiedenen Chroms günstig beeinflussen.

Alle diese Umstände machen es jedenfalls erforderlich, den Eisengehalt im Chrombad in regelmäßigen Zeitabständen zu bestimmen. Da das Ergebnis in kurzer Zeit, vielfach innerhalb eines Schichtwechsels, feststehen soll, scheiden alle üblichen maßanalytischen Eisenbestimmungsmethoden aus, da sie stets eine Abtrennung des Eisens von Chrom voraussetzen. Wir suchten daher nach einer Methode, die es gestattet, das Eisen ohne vorherige Trennung direkt neben großen Mengen Chromsäure zu bestimmen. Es war klar, daß ein colorimetrisches Verfahren am ehesten zum Ziele führen konnte. An ein solches mußten folgende Bedingungen gestellt werden:

1. Eine gut reproduzierbare Farbreaktion mit dem Eisen<sup>III</sup>-Ion, die ohne umständliche Operationen zu erreichen ist.

2. Die Farbreaktion soll, wenn sie nicht vom  $p_H$ -Wert unabhängig ist, wenigstens im stark sauren Gebiet ( $p_H$  bis 3) liegen, so daß Pufferung allein genügt und damit eine Einstellung der zu prüfenden Chrombadelösungen auf einen bestimmten  $p_H$ -Wert entfällt.

3. Die Färbung soll rasch ihren Endwert erreichen und möglichst lange beständig sein.

4. Die Farbreaktion darf auch durch große Chromsäuremengen keinesfalls gestört oder höchstens nur so weit beeinflusst werden, daß die Reproduzierbarkeit der Eisenfärbung nicht beeinträchtigt wird.

\*) Das Literaturverzeichnis befindet sich am Schluß der Abhandlung, S. 88.

5. Das Absorptionsmaximum der Eisenfärbung soll möglichst nahe beim Absorptionsminimum des Chromsäure-Ions liegen.

Nun existieren zwei ausgezeichnete colorimetrische Bestimmungsmethoden für Eisen; die eine gründet sich auf die Rotfärbung des EisenIII-Ions mit Sulfosalicylsäure (2), die andere auf die Grünfärbung des EisenIII-Ions mit 7-Jod-8-oxychinolinsulfosäure (Jodoxinsulfosäure) (3). Die letztgenannte Reaktion würde die Bedingung 5 sehr gut erfüllen, denn das Absorptionsmaximum der tiefgrünen Färbung liegt bei etwa 6000 Å und fällt damit in das Durchlässigkeitsgebiet sowohl des  $\text{CrO}_4^{--}$ - als auch des  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ -Ions (6). Diese Farbreaktion wird jedoch von der Chromsäure stark beeinflusst und ist außerdem so empfindlich, daß geringste Verunreinigungen an Eisen, wie sie im praktischen Betrieb, bei Verwendung von nicht einwandfrei destilliertem Wasser, leicht vorkommen können, das Resultat verfälschen. Nach kurzen Vorversuchen wurde diese Methode daher ausgeschieden. Als sehr brauchbar erwies sich dagegen die Reaktion von EisenIII-Ion mit Sulfosalicylsäure in saurer Lösung. Sie ist, wenn die dazu erforderlichen Lösungen sorgfältig angesetzt sind, leicht auszuführen und gut reproduzierbar. Die an sich säurestufenempfindliche Reaktion wird bei dem in diesem Falle sehr günstigen  $\text{p}_\text{H}$ -Wert 2 durchgeführt. Die Pufferung mit dem Citratpuffer genügt vollständig, da der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert der zur Messung gelangenden, verdünnten Chrombadlösung ebenfalls in der Nähe von 2 liegt und daher nicht besonders eingestellt zu werden braucht. Bis zur Messung erst 3—4 Stdn. zu warten, wie in der Literatur angegeben, ist in diesem Falle nicht angebracht, da das 6wertige Chrom durch die Citronensäure allmählich zu 3wertigem Chrom reduziert wird. Diese im Dunkeln sehr langsam verlaufende Reaktion wird besonders durch Sonnenlicht beschleunigt (7). Durch das Chromat-Ion wird die Färbung etwas beeinflusst, und zwar nimmt mit steigender Chromsäurekonzentration die Farbtiefe zu. Da die Chromsäurekonzentration des Chrombad-Elektrolyten an und für sich bestimmt werden muß und nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen schwankt, genügen zur Eliminierung zwei Eichkurven. Wenn man noch genauer arbeiten will, kann man ja durch Zugabe von bekannten Chromsäuremengen die gewünschte Chromkonzentration, bei der die Messungen durchgeführt werden sollen, herstellen. Das Absorptionsmaximum der roten Eisenfärbung liegt zwar bei etwa 5000 Å. Dies stört jedoch die Bestimmung in keiner Weise, wenn man mit einer Natriumdampflampe als Lichtquelle arbeitet (6). Die Absorption der bei den Versuchen verwendeten Chromsäurelösungen mit einer Konzentration von höchstens 80 mg in 100 ccm betrug dabei nicht mehr als 1 Skalenteil. Es wurde daher auf eine Chromsäure-Vergleichslösung verzichtet und die Absorption gegen destilliertes Wasser gemessen.

Bei der Durchführung der Versuche wurde die Beobachtung gemacht, daß der rote EisenIII-sulfosalicylsäure-Komplex im Sonnenlicht aus-

bleicht. In der Arbeit von A. Thiel und E. van Hengel (2) ist darüber nichts vermerkt. Lediglich A. Benrath berichtet in einer Arbeit (8) über die Oxydation von Citronensäure durch EisenIII-chlorid, die nur unter Belichtung abläuft. Jedenfalls konnte im Dunkeln und bei gedämpftem Tageslicht auch nach Stunden keine Änderung in der Absorption der roten EisenIII-sulfosalicylsäure-Verbindung festgestellt werden. Bei Gegenwart von Chromsäure trat auch bei Sonnenbestrahlung keine Abschwächung der Rotfärbung ein, vielmehr nahm die Absorption nach etwa fünfständiger Lichteinwirkung um etwa 1% zu, was auf die bereits erwähnte Reaktion der Citronensäure mit Chromsäure (7) zurückzuführen ist. Die Dunkelreaktion der beiden Komponenten machte sich nur bei eisenfreien Ansätzen bemerkbar, und zwar stieg bei Lösungen mit 80 mg  $\text{CrO}_3$  in 100 ccm die Absorption 3 Stdn. nach dem Ansetzen von 1 auf 3 Skalenteile, unter Einwirkung von Sonnenbestrahlung auf 5 Skalenteile an.

### Versuchsteil.

Die Versuche wurden durchgeführt mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach Dr. B. Lange, auf dessen Beschreibung wir nicht näher eingehen wollen, da es aus der Literatur hinreichend bekannt ist (4).

Es wurden die gleichen Reagenslösungen benutzt, wie sie in der Arbeit von A. Thiel und E. van Hengel beschrieben sind (2). Auch der Citratpuffer wurde beibehalten.

Bei der Herstellung der Sulfosalicylsäurelösung zeigte sich, daß die Einstellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes auf 2,0 mit Tropäolinpapier nicht ausreichte. Es wurde daher mit Hilfe eines Ionometers durch Titration einer genau gewogenen Menge von Sulfosalicylsäure mit 2 n-Natronlauge der zur Erreichung der Säurestufe 2 erforderliche NaOH-Zusatz ein für allemal festgestellt und danach in der Folge die Sulfosalicylsäurelösung angesetzt. Es kamen also folgende Reagenslösungen zur Verwendung:

1. Citratpuffer nach Sørensen,  $p_{\text{H}} = 1,93$  (5).

2. n-Ammoniumchloridlösung.

3. Sulfosalicylsäurelösung vom  $p_{\text{H}}$ -Wert 2,0, hergestellt durch Auflösen von genau 10 g Sulfosalicylsäure „pro analysi“ nach Merck in etwa 50 ccm Wasser, Zugabe von 24,5 ccm 2 n-NaOH-Lösung und Auffüllen im Meßkolben auf 100 ccm.

Zur Aufstellung der Meßreihen dienen:

1. Eine  $\frac{1}{500}$  n-EisenIII-chloridlösung, hergestellt durch Verdünnen einer 0,1 n-EisenIII-chloridlösung, die auf eine der üblichen Weisen angesetzt wurde.

2. Eine Chromsäurelösung mit genau 200 mg/ccm Chromsäure, hergestellt durch Auflösen von Chromsäureanhydrid „pro analysi“ Merck und Einstellen auf jodometrischem Wege.

Die Meßlösungen wurden stets wie folgt angesetzt:

Die zu untersuchende Probe mit bekanntem Gehalt an Eisen und Chrom wird in einen 100 *ccm*-Meßkolben gegeben. Nach Zugabe von genau 5 *ccm* Sulfosalicylsäure ( $p_H = 2$ ), 10 *ccm* n-Ammoniumchloridlösung und 50 *ccm* Citratpuffer wird bis zur Marke aufgefüllt.

Als Lichtquelle wurde, wie bereits erwähnt, eine Natriumdampflampe verwendet. Die Schwankungen des Wechselstromnetzes wurden mit einem magnetischen Spannungsgleichhalter auf ein Minimum herabgesetzt. Gemessen wurde nach dem Kompensationsverfahren. Das heißt, die beiden Küvetten des lichtelektrischen Colorimeters wurden zunächst mit destilliertem Wasser gefüllt; das Galvanometer wurde dann bei Einstellung der höchsten Empfindlichkeit mit Hilfe der rechten Irisblende auf Null einreguliert. Sodann wurde die rechte Küvette gegen die mit der Meßlösung gefüllte ausgetauscht und der dabei entstandene Galvanometerausgang mit Hilfe der linken Meßtrommel auf Null kompensiert; die Trommelteile wurden abgelesen. Bei einiger Übung kann man die Zehntel auf  $\pm 2$  Einheiten gut schätzen. Die Nullstellung des Galvanometers wurde vor jeder Messung kontrolliert. Die so gefundenen Werte wurden, in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration, auf Colorimeterpapier mit Extinktionsteilung übertragen. An sich steht die Trommelteilung nicht in direkter Beziehung zu der Extinktion, aber die Kurven nähern sich so mehr der Geraden, während sie auf normalem Koordinatenpapier sehr stark gekrümmt sind und damit die Auswertung erschweren.

Bei der Aufstellung der Eichkurven wurde davon ausgegangen, daß ein normales Chrombad etwa 400 *g* Chromsäureanhydrid im Liter enthält und je nach Eisengehalt 0,0125, 0,025, 0,050, 0,100 und 0,200 *ccm* Badlösung zur Messung gelangen. Um gleichzeitig den Einfluß der Chromsäurekonzentration zu ermitteln, wurde eine Meßreihe ohne Chromsäure aufgestellt. Die Ergebnisse sind zu sehen aus Tabelle I, (S. 86) bzw. Abb. 19. Den Einfluß der Chromsäurekonzentration bei verschiedenen Eisengehalten gibt Tabelle II (S. 86) wieder.

Wie bereits eingangs erwähnt, beobachteten wir bei chromsäurefreien Lösungen ein Ausbleichen des roten EisenIII-sulfosalicylsäure-Komplexes. Darüber geben Aufschluß die beiden Tabellen III und IV (S. 87). Interessant ist, daß nach der Lichteinwirkung bei darauffolgendem, längerem Aufbewahren im Dunkeln die rote Farbe teilweise wieder stärker wird (Tabelle III, letzte Zeile). Bei Anwesenheit von Chromsäure, jedenfalls bei den untersuchten Konzentrationen von 5–80 *mg* je 100 *ccm*, konnte, wie oben erwähnt, nur eine sehr geringe Farbvertiefung beobachtet werden.

#### Arbeitsvorschrift für die Eisenbestimmung in Chrombädern.

Man verdünnt zunächst eine Badprobe im Verhältnis 1:100 und bestimmt den Gehalt an Chromsäureanhydrid auf jodometrischem Weg.

Für die Eisenbestimmung pipettiert man 20 ccm der verdünnten Badlösung in einen 100 ccm-Meßkolben, gibt, wie oben beschrieben, Sulfosalicylsäurelösung, Citratpuffer und Ammoniumchloridlösung zu und

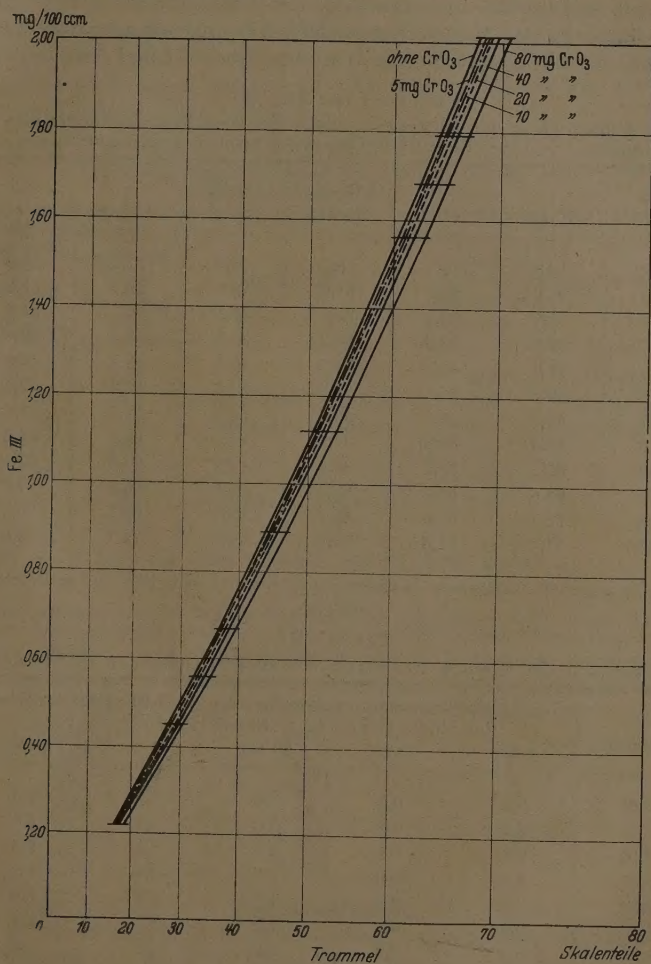


Abb. 19.

füllt bis zur Marke auf. Man füllt die so vorbereitete Lösung nach vorheriger Nullpunktkontrolle in die rechte Küvette des Colorimeters, kompensiert den Galvanometeraus Schlag mit Hilfe der Meßtrommel auf 0 und

liest die Trommelteile ab. Kommt man bei der Messung über 70 Skalenteile hinaus, so wiederholt man die Messung mit entsprechend weniger Badlösung. Für Betriebsanalysen genügt es, eine Eichkurve bei Abwesenheit von Chromsäure aufzustellen. Zur Berücksichtigung des Chromsäuregehaltes der zur Messung verwendeten Lösung entnimmt man durch Interpolation den entsprechenden Wert aus Tabelle II und zieht ihn von

Tabelle I (zu Abb. 19).

Die Abhängigkeit der Absorption des roten EisenIII-sulfosalicylsäure-Komplexes von der EisenIII-Ionen- und Chromsäure-Konzentration.

| FeIII<br>mg | CrO <sub>3</sub> -Konzentration |      |       |       |       |       |
|-------------|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
|             | 0 mg                            | 5 mg | 10 mg | 20 mg | 40 mg | 80 mg |
| 0,22        | 16,3                            | 16,7 | 16,7  | 16,9  | 17,5  | 18,6  |
| 0,45        | 27,8                            | 28,2 | 28,2  | 28,4  | 29,1  | 30,2  |
| 0,56        | 32,7                            | 33,1 | 33,1  | 33,5  | 34,1  | 35,2  |
| 0,67        | 36,7                            | 37,2 | 37,3  | 37,7  | 38,3  | 39,4  |
| 0,89        | 44,0                            | 44,5 | 44,7  | 45,1  | 45,8  | 46,9  |
| 1,12        | 50,5                            | 51,1 | 51,3  | 51,7  | 52,3  | 53,4  |
| 1,34        | 55,7                            | 56,3 | 56,6  | 56,9  | 57,5  | 58,6  |
| 1,56        | 60,3                            | 60,9 | 61,2  | 61,5  | 62,1  | 63,2  |
| 1,68        | 62,7                            | 63,2 | 63,4  | 63,7  | 64,3  | 65,4  |
| 1,79        | 64,6                            | 65,1 | 65,3  | 65,6  | 66,2  | 67,2  |
| 2,01        | 68,1                            | 68,6 | 68,8  | 69,1  | 69,7  | 70,7  |
| 2,23        | 71,1                            | 71,6 | 71,8  | 72,1  | 72,7  | 73,6  |

Die Konzentrationsangaben beziehen sich jeweils auf 100 ccm meßfertiger Lösung.

Tabelle II.

Abhängigkeit der EisenIII-Farbreaktion von dem Gehalt an Chromsäure.

| FeIII<br>mg/100 ccm | Änderung (Skalenteile) gegenüber der chromsäurefreien Lösung<br>bei einem Gehalt an Chromsäure je 100 ccm von |       |       |       |       |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                     | 5 mg                                                                                                          | 10 mg | 20 mg | 40 mg | 80 mg |
| 0,22                | 0,4                                                                                                           | 0,4   | 0,6   | 1,2   | 2,3   |
| 0,45                | 0,4                                                                                                           | 0,4   | 0,6   | 1,3   | 2,4   |
| 0,56                | 0,4                                                                                                           | 0,4   | 0,8   | 1,4   | 2,5   |
| 0,67                | 0,5                                                                                                           | 0,6   | 1,0   | 1,6   | 2,7   |
| 0,89                | 0,5                                                                                                           | 0,7   | 1,1   | 1,8   | 2,8   |
| 1,12                | 0,6                                                                                                           | 0,8   | 1,2   | 1,8   | 2,9   |
| 1,34                | 0,6                                                                                                           | 0,9   | 1,2   | 1,8   | 2,9   |
| 1,56                | 0,6                                                                                                           | 0,9   | 1,2   | 1,8   | 2,9   |
| 1,68                | 0,5                                                                                                           | 0,7   | 1,0   | 1,6   | 2,7   |
| 1,79                | 0,5                                                                                                           | 0,7   | 1,0   | 1,6   | 2,6   |
| 2,01                | 0,5                                                                                                           | 0,7   | 1,0   | 1,6   | 2,6   |

dem gefundenen Wert ab. Jetzt sucht man zu dem reduzierten Wert die entsprechende Eisenkonzentration mit Hilfe der Eichkurve auf. Bei einiger Übung kann man eine absolute Genauigkeit von  $\pm 0,02 \text{ mg}$  Eisen erreichen. Diese entspricht, bei einer Probe von  $0,20 \text{ ccm}$  der ursprünglichen Chrombadlösung, einem Eisengehalt von  $0,1 \text{ mg}$  je Kubikzentimeter, bzw.  $0,1 \text{ g}$  je Liter Chrombad. Für Betriebsanalysen ist diese Genauigkeit vollkommen ausreichend. Als unterste Grenze läßt sich noch gut  $1 \text{ g}$  Eisen im Liter bestimmen.

Tabelle III.

Ausbleichende Wirkung des Lichtes auf die rote  
EisenIII-sulfosalicylsäure-Färbung.

| Zeitpunkt<br>der<br>Messung |      | Dem Licht<br>ausgesetzte<br>Probe | Belichtungsart         | Vergleichs-<br>probe,<br>im Dunkeln<br>aufbewahrt,<br>Trommelteile | Bemerkungen  |
|-----------------------------|------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------|
| Stdn.                       | Min. | Trommel-<br>teile                 |                        |                                                                    |              |
| 0                           | 0    | 33,3                              | —                      | 33,3                                                               | Messung      |
| 0                           | 50   | 32,6                              | sehr helles Tageslicht | 33,6                                                               | sofort nach  |
| 1                           | 10   | 13,6                              | direktes Sonnenlicht   | 33,3                                                               | dem Ansetzen |
| 2                           | 0    | 13,3                              | „ „                    | 33,6                                                               |              |
| 3                           | 15   | 7,2                               | „ „                    | 33,3                                                               |              |
| 5                           | 50   | 9,0                               | im Dunkeln aufbewahrt  | 33,0                                                               |              |

Jede der beiden Proben enthielt  $0,584 \text{ mg}$  FeIII.

Tabelle IV.

Einwirkung von sehr hellem Tageslicht bei verschiedenen Eisengehalten.

| FeIII<br><i>mg/100 ccm</i> | Abgelesene Werte<br>bei sofortiger Messung | Abgelesene Werte nach<br>5stünd. Lichteinwirkung |
|----------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0,292                      | 20,0                                       | 8,6                                              |
| 0,584                      | 33,5                                       | 14,4                                             |
| 0,876                      | 43,5                                       | 20,8                                             |
| 1,168                      | 49,3                                       | 29,0                                             |
| 1,460                      | 58,0                                       | 33,8                                             |
| 1,752                      | 62,0                                       | 30,5                                             |

### Zusammenfassung.

Es wurde nach einer leicht und schnell auszuführenden Methode zur Bestimmung von Eisen in Chrombädern gesucht. Als sehr gut geeignet erwies sich die colorimetrische Bestimmung mit Sulfosalicylsäure in saurer Lösung. Die Eigenfärbung der Chromsäure läßt sich praktisch unterdrücken bei Verwendung einer Natriumdampflampe als Lichtquelle. Das Dichromat-Ion verursacht aber auch eine spezifische Vertiefung der roten

Eisenfärbung. Es wird eine Tabelle angegeben, aus der der Einfluß der Chromsäurekonzentration auf die Eisenfärbung entnommen und entsprechend bei der Auswertung eliminiert werden kann.

Weiterhin beobachteten wir die Beeinflussung des roten EisenIII-sulfosalicylsäure-Komplexes durch sehr helles Tageslicht, besonders durch direkte Sonneneinstrahlung. Bei Gegenwart von Chrom tritt nur eine minimale Farbvertiefung ein. Zerstreutes Tageslicht ist jedenfalls ohne praktischen Einfluß.

#### Literatur.

- (1) Joh. Fischer, Chem. Fabrik **15**, 51, 64 (1942).
- (2) A. Thiel und E. van Hengel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 2491 (1937); vgl. diese Ztschrft. **118**, 273 (1939/40).
- (3) F. Alten, H. Weiland und E. Hille, Ztschrft. f. anorg. Chem. **215**, 81 (1933); vgl. diese Ztschrft. **105**, 448 (1936).
- (4) B. Lange, Chem. Fabrik **5**, 457 (1932); **7**, 45 (1934); **8**, 31 (1935); vgl. diese Ztschrft. **99**, 422 (1934); **104**, 34 (1936).
- (5) W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen pH-Messung, 3. Aufl. (1938).
- (6) Nach W. V. Bhagwat und N. R. Dhar [Journ. Indian. chem. Soc. **7**, 913 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 682 (1931)] tritt bei gesättigten  $K_2CrO_4$ -Lösungen ab 5150 Å und bei gesättigten  $K_2Cr_2O_7$ -Lösungen ab 5600 Å praktisch keine Absorption mehr ein. A. Hantzsch und R. H. Clark [Ztschrft. f. physik. Chem. **63**, 367 (1908)] bestimmten den molaren Extinktionskoeffizienten  $\left(A = \frac{E}{c \cdot d}\right)$  von Chromsäureanhydridlösungen für  $\frac{CrO_3}{10}$  bis  $\frac{CrO_3}{200}$  zu 1,9 — 1,8 bei  $\lambda = 5460$  Å. Da nur im Höchstfall mit Konzentrationen von  $\frac{CrO_3}{125}$  (80 mg  $CrO_4/100$  ccm) und bei 5890 — 96 Å (Na) gearbeitet wurde, konnte keine nennenswerte Absorption durch  $H_2CrO_4$  bzw.  $H_2Cr_2O_7$  erwartet werden.
- (7) A. K. Bhattacharya und N. R. Dhar, Ztschrft. f. anorg. Chem. **169**, 381 (1928).
- (8) A. Benrath, Ztschrft. f. physik. Chem. **74**, 115 (1910).

## Über die Anwendung eines elektrometrischen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Oxybenzolen.

Von

W. Bielenberg und K. Kühn.

Aus der Chemischen Abteilung des Staatlichen Braunkohlen-Forschungs-Institutes, Freiberg i. Sa.

[Eingegangen am 15. März 1943.]

Durch Versuche zur bromometrischen Bestimmung von Oxybenzolen<sup>1)</sup> und im Zusammenhang mit potentiometrischen Untersuchungen über

<sup>1)</sup> W. Bielenberg, H. Goldhahn und A. Zoff, Öl und Kohle **37**, 496 (1941); W. Bielenberg, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **75**, 686 (1942).

den Bromierungsvorgang in saurer Lösung<sup>1)</sup> fanden wir die Auffassung bestätigt, daß der Eintritt der einzelnen Halogen-Atome mit unterschiedlicher Geschwindigkeit erfolgt, und zwar verlangsamt er sich mit fortschreitender Substitution. Diese Verlangsamung ist nun, wie wir fanden, bei Phenol, o-, m- und p-Kresol so deutlich abgestuft, daß nach Erreichung bestimmter Bromierungsstufen weitere zugegebene Brom-Mengen mehr oder weniger lange unverbraucht bleiben. Auf diese Beobachtung gründen sich die meisten der von uns zur bromometrischen Bestimmung der Oxybenzole ausgearbeiteten Verfahren, über die demnächst zusammenhängend berichtet werden wird.

Auf gleicher Grundlage beruht auch ein von uns ausgebildetes elektrometrisches Verfahren zur Bestimmung von Oxybenzolen, über das hier kurz berichtet werden soll. Hierbei wird die depolarisierende Wirkung des bei Überschreitung bestimmter Bromierungsstufen temporär in der Lösung vorhandenen elementaren Broms zur elektrometrischen Indikation des Bromierungsvorganges ausgenutzt nach Art der „Dead-Stop-Methode“ von C. W. Foulk und A. T. Bawden<sup>2)</sup>, welche die depolarisierende Wirkung der während einer Titration auftretenden oder verschwindenden Stoffe auf die polarisierte(n) Elektrode(n) zur Indikation der Titrationsreaktion verwendet. Sie sei im Prinzip kurz geschildert. Legt man an zwei Platinelektroden, die in eine wäßrige, etwas Bromid enthaltende Lösung tauchen, unter Zwischenschaltung eines empfindlichen Stromzeigers ( $10^{-6}$  Amp.  $\sim 1$  Skalenteil) eine geringe Spannung, so wird zunächst kein Stromfluß beobachtet, so lange die angelegte Spannung genügend weit unterhalb der Zersetzungsspannung des Bromwasserstoffes gewählt wird. Der Galvanometerzeiger steht also auf Null oder nur ganz wenig darüber (infolge des Auftretens eines Reststromes). Gibt man jedoch eine Spur Brom in die Lösung, so schlägt der Zeiger sofort über mehrere Skalenteile aus. Dieser Zeigerstand bleibt dann längere Zeit erhalten, weil nunmehr Stromfluß möglich ist, da beide Elektroden depolarisiert werden (die Kathode durch das elementare Brom, das dort reduziert wird, die Anode durch das Brom-Ion, das oxydiert wird), während zu Beginn des Versuches kein Strom fließen kann, da nur ein anodischer Vorgang möglich wäre (der der Brom-Ionen-Entladung), die Kathode hingegen polarisiert bleibt. Zugegebenes Brom übt dann eine Ventilwirkung aus und hebt die kathodische Polarisation auf, so daß nun unter dem Einfluß der angelegten Spannung Stromfluß erfolgt.

Bei der vorliegenden bromometrischen Bestimmung von Oxybenzolen ist es — nach dem oben Gesagten — das Auftreten elementaren Broms in der Titrierlösung nach Erreichung bestimmter Bromierungsstufen des

<sup>1)</sup> W. Bielenberg und K. Kühn, Ztschrft. f. Elektrochem. 49, 171 (1943).

— <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 2045 (1926); vgl. diese Ztschrft. 86, 260 (1931).

angewendeten Oxybenzols, wodurch der Polarisationszustand der Elektrode aufgehoben wird. Der Bromierungsvorgang von Oxybenzolen unterscheidet sich aber außerordentlich von den mit Hilfe von Brom an anorganischen Stoffen durchgeführten Oxydationsreaktionen, für welche die Methode von Foulk und Bawden<sup>1)</sup> an sich zur Anwendung kommt. Es handelt sich in diesen Fällen um mit nahezu unmeßbarer Geschwindigkeit ablaufende Ionen-Reaktionen, während die Bromierung von Oxybenzolen ein Substitutionsvorgang ist, der in saurer Lösung mit relativ geringer Geschwindigkeit verläuft. Auf diese Tatsache mußte bei der Ausarbeitung des Titrierverfahrens besonders Rücksicht genommen werden. Deshalb ist die Zugabe des für die Umsetzung erforderlichen Halogens mit einer Geschwindigkeit vorzunehmen, welche die des Bromierungsvorganges nicht wesentlich überschreitet. Andernfalls würde mit einem Auftreten freien Halogens in der Titrierlösung zu rechnen sein,

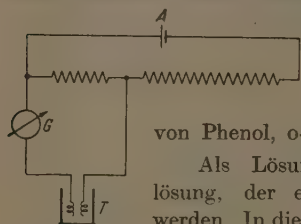


Abb. 20.

ehe überhaupt die Bromierung bis zu der erwünschten Endstufe vor sich gegangen ist.

Im einzelnen wurde von uns folgende Methodik zur quantitativen Bestimmung von Phenol, o-, m- und p-Kresol eingehalten.

Als Lösungsmittel dient eine 3 n-Schwefelsäurelösung, der einige Körnchen Kaliumbromid zugesetzt werden. In die Lösung tauchen zwei Platinelektroden, von denen die eine, die Kathode, platinisiert ist<sup>2)</sup>. Die Platinelektroden werden in der aus Abb. 20 ersichtlichen Weise polarisiert.

Ein Akkumulator A wird über einen genügend hohen Widerstand kurzgeschlossen. Von der Gesamtspannung werden etwa 1,3 V abgezweigt und unter Zwischenschaltung eines Galvanometers G an die im Titrierbecher T befindlichen Platinelektroden gelegt. Sollte der Widerstand dieses Zweigstromkreises zu gering sein, so daß der Galvanometerzeiger von vornherein über mehrere Skalenteile oder über die ganze Skala bei der angegebenen Spannung ausschlägt, so läßt sich durch die zusätzliche Einschaltung eines hohen, veränderlichen Widerstandes in den Zweigstromkreis der Galvanometerzeiger auf Null oder nahezu Null festhalten. Bei Anwendung sehr empfindlicher Galvanometer muß unter Umständen die abgezweigte Spannung kleiner gewählt werden. Für unsere Untersuchungen wurde ein in Millivolt geeichtes Instrument verwendet, das auf  $10^{-6}$  A einen Ausschlag von einem Skalenteil = etwa 1 cm gab (Eigenwiderstand 1000 Ohm).

Zur Bestimmung von o-Kresol löst man etwa 5 mg in 100 ccm 3 n-Schwefelsäure, der einige Körnchen KBr zugesetzt sind. Zu der gut

<sup>1)</sup> a. a. O. — <sup>2)</sup> Vgl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 5. Aufl., S. 607 (1931).

durchgemischten Lösung gibt man aus einer Mikrobürette je 0,1 *ccm* 0,1 n-Bromat-Bromidlösung. Gleichzeitig beobachtet man den Galvanometerzeiger. Er behält zunächst seine Ausgangsstellung bei. Erst wenn man in die Nähe des Endpunktes der Titration kommt, werden vorübergehende Ausschläge bemerkt. Jetzt ist die Bromierungsgeschwindigkeit des o-Kresols bereits so stark verlangsamt, daß für kurze Zeit Brom in der Lösung auftritt, welches sich durch seine depolarisierende Wirkung auszeichnet. Man hat nun jeweilig vor erneuter Reagenszugabe den Rückgang des Zeigers abzuwarten. Dieser Rückgang erfolgt in kurzer Zeit, da das Brom noch relativ schnell aufgebraucht wird. Das Ende der Titration ist durch einen großen Zeigeranstieg erkennbar. Der Anstieg erstreckt sich über mehrere Skalenteile, und die Zeigerstellung bleibt längere Zeit erhalten. Diese Art der Titration ist aber infolge der Zugabe von je 0,1 *ccm* Reagenslösung ungenau. Sie dient lediglich als Vortitration. In einer zweiten Titration wird dann etwa 0,2 *ccm* vor dem aus der ersten Titration ungefähr bekannten Endpunkt nur noch tropfenweise titriert. Auch hierbei ist das Ende der Titration durch einen deutlichen Zeigerausschlag von mehreren Skalenteilen gekennzeichnet. Es wird auf diese Weise die zweite Bromierungsstufe des o-Kresols festgehalten. Schon ein ganz geringfügiger Bromüberschuß über die zu dieser Umsetzung erforderliche Brom-Menge verursacht den beobachteten Stromfluß. Der Titrierfehler liegt bei etwa 1% und darunter bei einem Reagensverbrauch von 2–4 *ccm* 0,1 n-Bromat-Bromid-Lösung.

Die Titration von m-Kresol gestaltet sich genau wie die des o-Kresols. Hier wird jedoch die dritte Bromierungsstufe festgehalten. (Über die zur Titration zu verwendenden Mengen an Oxybenzol vergleiche weiter unten.)

Beim p-Kresol gestaltet sich die Titration etwas anders.

Während o- und m-Kresol sich sehr leicht und schnell über zwei bzw. drei Stufen bromieren lassen, nimmt p-Kresol das erste Brom-Atom relativ schnell auf, das zweite dagegen schon ziemlich langsam, jedenfalls langsamer als das o-Kresol. Mit der Aufnahme des zweiten Brom-Atoms liegt dann die ohne Anwendung eines Bromüberschusses erreichbare Endstufe vor. Bei Einwirkung überschüssigen Broms ändern sich die Verhältnisse wieder. Jetzt wird das p-Kresol schneller weiterbromiert als das o-Kresol. Für die Titration ist jedoch nur das Verhalten maßgebend, wie es sich bis zum Erreichen der direkt, d. h. ohne Anwendung eines Bromüberschusses erhältlichen Bromierungsprodukte zeigt. Bei der Titration von p-Kresol tritt nun schon nach Erreichen der ersten Bromierungsstufe vorübergehend so viel freies Brom in Erscheinung, daß eine Depolarisationswirkung stattfindet. Das Brom wird aber stets wieder — wenn auch langsam — verbraucht, bis die zweite Bromierungsstufe erreicht ist. An dem Instrument werden sich infolgedessen folgende Vorgänge abspielen,

wenn man in der beim o-Kresol angegebenen Weise titriert. Der Zeiger steigt schon nach Zugabe kleiner Reagensmengen an und fällt jeweilig langsam wieder ab. Man wartet vor Zugabe einer neuen Reagensmenge ab, ob der Zeiger wieder abfällt. Ist dies der Fall, so gibt man weiter 0,1 n-Bromat-Bromid-Lösung zu. Das Ende der Titration erkennt man an einem großen, über längere Zeit bestehenbleibenden Zeigerausschlag, der das Erreichen der zweiten Bromierungsstufe anzeigt. Die Titration dauert bei Anwendung von etwa 5 mg p-Kresol 3 Min.

Phenol kann an sich genau wie o-Kresol titriert werden. Allerdings ist dann der Titrationsfehler ein etwas größerer als dort. Phenol nimmt nämlich die ersten beiden Brom-Atome ebenfalls rasch auf; die Weiterbromierung erfolgt zwar auch hier merklich langsamer (aber schneller als beim o-Kresol), und weiter zugegebenes Brom bleibt deshalb längere Zeit in der Lösung, ehe es aufgenommen wird. Immerhin ist die Umsetzungsgeschwindigkeit aber doch so groß, daß die für die Depolarisation verfügbaren Mengen freien Broms gering bleiben. Das Überschreiten der zweiten Bromierungsstufe des Phenols zeichnet sich deshalb wohl durch einen Zeigerausschlag am Galvanometer aus; dieser hält sich jedoch nicht längere Zeit und erstreckt sich auch nur über wenige Skalenteile. Man kann diesen Punkt bei unvorsichtigem Arbeiten deshalb leicht überschreiten. Bei richtiger Arbeitsweise sind die erzielten Resultate aber recht befriedigend. Zur genauen Bestimmung des Phenols empfehlen wir die Umsetzung bis zur dritten Bromierungsstufe. Man verfährt dabei in der Weise, daß man nach dem Erreichen der zweiten Bromierungsstufe des Phenols weiterhin Bromat-Bromid-Lösung zusetzt, wobei der Rückgang des Zeigers jeweilig abgewartet wird. Man erreicht bald einen Punkt, wo nur noch ein ganz langsames Absinken des Zeigers auf den durch 1 Tropfen Maßflüssigkeit hervorgerufenen Anstieg erfolgt. Nunmehr werden die nächsten 2—3 Tropfen kaum noch umgesetzt, und der Zeiger behält seine Stellung annähernd bei. Um sicher zu sein, daß vollständige Umsetzung stattgefunden hat, läßt man diesen geringen Bromüberschuß 2 Min. einwirken und nimmt dann mit einer äquivalenten Menge arseniger Säure zurück. Der Zeiger verhält sich jetzt umgekehrt: Bei Zugabe der arsenigen Säure fällt er ab. Die Titration ist beendet, wenn der Zeiger die Ausgangsstellung wieder einnimmt. Nach diesem Verfahren gelingt die Bestimmung des Phenols ganz exakt.

Die anzuwendende Menge eines Oxybenzols, die für eine Titration verwendet werden kann, ist sehr gering und nach oben begrenzt. Die Bromierungsprodukte der Oxybenzole fallen sämtlich als feine oder voluminöse Niederschläge während der Titration aus, wenn man über etwa 8 mg o- oder p-Kresol und über etwa 5 mg Phenol oder m-Kresol in 100 ccm 3 n-Schwefelsäurelösung hinausgeht. Diese Niederschläge setzen sich trotz intensiven Rührens an den Elektroden fest und verhindern

den Ablauf der Elektrodevorgänge. Es empfiehlt sich deshalb, die angewendeten Mengen Oxybenzol nicht höher als angegeben zu bemessen.

Die Titrationsdauer beträgt für o- und m-Kresol etwa 1—2 Min., für p-Kresol 3 Min., für Phenol 2 bzw. 5 Min.

Nach dieser Methode lassen sich darüber hinaus Bestimmungen binärer Gemische der genannten vier Oxybenzole vornehmen. Kann man von einer genau bekannten Einwage ausgehen, so lassen sich die beiden Bestandteile des Gemisches durch eine Titration direkt ermitteln, und zwar aus der Beziehung

$$\text{I } x + y = E$$

$$\text{II } x \cdot a + y \cdot b = T,$$

worin  $x$  die Menge des einen,  $y$  die Menge des anderen Bestandteiles dieses Gemisches bedeutet.  $E$  ist die Einwage,  $a$  und  $b$  sind Faktoren, welche angeben, wieviel *ccm* 0,1 n-Bromat-Bromid-Lösung für die Gewichtseinheit des Stoffes  $x$  und  $y$  zur Umsetzung bis zu den oben angegebenen Endprodukten erforderlich sind.  $T$  gibt die Anzahl *ccm* 0,1 n-Bromat-Bromid-Lösung an, die bei der Titration gefunden wurden. Da die Einwage  $E$  der Analysensubstanz praktisch stets groß sein wird gegenüber der für eine Titration verwendbaren Menge, so verfährt man so, daß die Einwage in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst und davon ein aliquoter Teil entnommen wird.

Sind dagegen Lösungen, die zwei der vorgenannten Oxybenzole in unbekannter Konzentration enthalten, zu untersuchen, so führt eine Titration für sich allein nicht zum Ziel. Es ist lediglich eine Summenbestimmung möglich. Erst durch Kombination mit einer weiteren Titriermethode, bei der andere Bromierungsstufen des Gemischpartners festgehalten werden, lassen sich die einzelnen Partner ermitteln.

Die Genauigkeit bei der Titration binärer Gemische ist die gleiche wie bei den einzelnen Stoffen. In den Gemischen Phenol + o-Kresol und Phenol + m-Kresol läßt sich dabei das Phenol, wie oben beschrieben, mit ganz geringem Bromüberschuß bis zur dritten Bromierungsstufe titrieren, ohne daß eine Weiterbromierung des anderen Partners in merklichem Maße nebenherliefe. Dagegen kann das Phenol im Phenol-p-Kresol-Gemisch nur bis zur zweiten Bromierungsstufe umgesetzt werden, also bis zum Auftreten eines großen Zeigeranstieges. Wie oben ausgeführt wurde, ist das p-Kresol nach Aufnahme von zwei Brom-Atomen noch verhältnismäßig bromempfindlich; es würde also neben dem Dibromphenol gleichfalls weiterbromiert, ohne aber unter den genannten Arbeitsbedingungen in eine definierte, analytisch verwertbare Endstufe übergeführt zu werden. Für ein Phenol-p-Kresol-Gemisch ist also die Ungenauigkeit mit in Kauf zu nehmen, die der Bestimmung des Phenols als Dibromphenol naturgemäß anhaftet. Diese Ausführungen über die Titration binärer Gemische soll nur zur Übersicht dienen; eingehendere Angaben

sollen den demnächst erscheinenden Veröffentlichungen vorbehalten bleiben.

Zum Schluß seien einige Beleganalysen für die Bestimmung einzelner Oxybenzole aufgeführt.

|                    | Angewendet | Gefunden             |                       |
|--------------------|------------|----------------------|-----------------------|
| o-Kresol . . . . . | 3,0 mg     | 3,03 mg              |                       |
|                    | 1,0 mg     | 0,96 mg              |                       |
|                    | 4,2 mg     | 4,22 mg              |                       |
| m-Kresol . . . . . | 3,0 mg     | 3,01 mg              |                       |
|                    | 1,0 mg     | 1,02 mg              |                       |
|                    | 4,2 mg     | 4,16 mg              |                       |
| p-Kresol . . . . . | 3,0 mg     | 3,05 mg              |                       |
|                    | 1,0 mg     | 1,03 mg              |                       |
|                    | 4,2 mg     | 4,23 mg              |                       |
|                    |            | II. Bromierungsstufe | III. Bromierungsstufe |
| Phenol . . . . .   | 3,0 mg     | 3,06 mg              | 3,01 mg               |
|                    | 1,0 mg     | 1,04 mg              | 1,00 mg               |
|                    | 4,2 mg     | 4,27 mg              | 4,22 mg               |

## Beitrag zur jodometrischen Bestimmung organischer Säuren und Hydrolysate.

Von

Walther Ruziczka.

Mitteilung aus dem Institut für Biochemie und landwirtschaftliche Technologie  
der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.  
(Vorstand: Professor Dr. Anton Schäffner).

[Eingegangen am 25. März 1943.]

Der Kunstgriff J. Kjeldahls<sup>1)</sup>, durch Anwendung eines Natriumthiosulfat-Überschusses die ursprünglich nur für starke Säuren anwendbare jodometrische Säuremessung<sup>2)</sup> auch zur Bestimmung schwacher organischer Säuren heranzuziehen, hat sich in der folgenden Entwicklung dieses kleinen Spezialgebietes der analytischen Chemie sehr bewährt. I. M. Kolthoff<sup>3)</sup> zeigte, daß in diesem Falle bei Anwendung einer Versuchsdauer von 15—30 Min. im allgemeinen ein  $p_H$ -Wert von 7,0—7,3 erreicht wird. Bei Einhaltung normaler Zimmertemperatur treten hierbei kaum Nebenreaktionen ein. Die von mir<sup>4)</sup> bei Abwesenheit von Kalium-

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. 22, 366, 377 (1883); vgl. auch diese Ztschrft. 38, 449 (1899). — <sup>2)</sup> Ch. v. Than, diese Ztschrft. 16, 477 (1877). — <sup>3)</sup> Chem. Weekbl. 23, 260 (1926); vgl. diese Ztschrft. 81, 377 (1930). — Die Maßanalyse, I, 2. Aufl., S. 408—410 (1931). — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 123, 61, 65 (1929)

jodid erhaltenen etwas höheren Werte stimmen mit der Feststellung früherer Autoren überein, daß in diesem Falle eine bestimmte Thiosulfat-Menge bereits von einer geringeren Jodsäure-Menge zersetzt wird.

Zur Feststellung des diesbezüglichen Verhaltens der Aminosäuren führte ich in letzter Zeit Versuche mit Glykokoll und Glutaminsäure durch. Der potentiometrisch gemessene  $p_H$ -Wert betrug vor der Messung im ersten Fall 6,6, im zweiten 3,6. Bei Glykokoll trat nun keinerlei Thiosulfat-Verbrauch ein, es reagiert daher bei der jodometrischen Säuremessung neutral. Bei Glutaminsäure wurde der für eine Carboxylgruppe errechnete Wert erhalten. Es kann daher allgemein gesagt werden, daß bei der jodometrischen Bestimmung von Aminosäuren nur diejenigen Carboxylgruppen erfaßt werden, deren saure Reaktion durch keine Aminogruppen ausgeglichen wird. Da Aminosäuren mit alkoholischer Kalilauge quantitativ titrierbar sind, dürfte dieses verschiedenartige Verhalten in gewissen Fällen zur Kontrolle der Ermittlung des aktiven Stickstoffs nach D. D. van Slyke<sup>1)</sup> herangezogen werden können.

Bei Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf Fettsäuren ergeben sich prinzipiell zwei Wege. Der erste, der von H. P. Kaufmann<sup>2)</sup> und seiner Schule angewendet wurde, bemüht sich, durch Anwendung bestimmter Lösungsmittel und Erhöhung der Temperatur auch wasserunlösliche Fettsäuren jodometrisch quantitativ bestimmbar zu machen, während der zweite, der von mir eingeschlagen wurde, gerade die Löslichkeitsunterschiede der Fettsäuren zu ihrer zahlenmäßigen Differenzierung benutzt. Als wichtige Voraussetzungen für letzteres Unterfangen gelten meine Feststellungen, daß bei bestimmten Überschüssen an Reaktionsflüssigkeiten auch in Wasser emulgierte höhere Fettsäuren sogenannte „jodometrische Grenzwerte“ ergeben<sup>3)</sup> und der Ungesättigtheitsgrad einer Fettsäure bei der jodometrischen Säurebestimmung nicht zur Geltung kommt<sup>4)</sup>.

In der zuletzt zitierten Arbeit habe ich die Grundsätze für die sogenannte „jodometrische Säurezahl“ festgelegt, die in wenig veränderter Form später auch auf andere hydrolysierbare Substanzen zur Erzielung eines jodometrisch meßbaren Hydrolysates angewendet wurde. Es können auf diesem Wege also nicht nur chemisch genau aufgeklärte Verseifungsvorgänge erfaßt werden, sondern auch allgemein durch Alkali bewirkbare Hydrolysen, deren chemisches Bild weniger klar ist, bei welchen keine einheitlichen Produkte erhalten werden, deren zahlenmäßige Erfassung aber ebenfalls wichtige Richtlinien zu geben vermag. Im Falle der reduzierenden Kohlenhydrate ergibt sich hierzu noch die Frage der pharmazeutischen Verwertbarkeit dieser Hydrolysate.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschrft. 52, 254 (1913). — <sup>2)</sup> Studien auf dem Fettgebiet (1935). — <sup>3)</sup> W. Ruziczka, Journ. f. prakt. Chem. (2) 123, 61 (1929). — <sup>4)</sup> W. Ruziczka, diese Ztschrft. 81, 377 (1930).

Bei Fetten trat nun nicht, wie zunächst zu erwarten gewesen wäre, eine direkte Proportionalität zur Reichert-Meißl-Zahl ein, da bei der „jodometrischen Säurezahl“ nicht nur die Wasserlöslichkeit, sondern auch die Emulgierbarkeit und der etwaige Gehalt an Hydroxylgruppen zur Auswirkung kommen. So ergaben Palmkern- und Cocosfett trotz niedrigerer Reichert-Meißl-Zahl, entsprechend ihrer hohen Polenske-Zahl, höhere jodometrische Säurezahlen als Butter. Bei Lackemaillen konnte ich<sup>1)</sup> auf diesem Wege einen weißen Innenlack von einem weißen Außenlack sehr gut unterscheiden, da der Außenlack infolge der polymerisierten Standöle eine weit höhere jodometrische Säurezahl ergab. Im Sinne der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Methode auf durch Alkali hydrolysierbare Substanzen wurde auch der menschliche Harn von mir eingehend jodometrisch studiert<sup>2)</sup>, wobei insbesondere Diabetikerharn hohe Werte zeigte. Ich untersuchte daher zum Vergleich auch eine 5%ige Harnstofflösung mit 5% Glucose.

Da bei der von mir in die organisch-chemische Analyse eingeführten jodometrischen Säurezahl grundsätzlich das gesamte zur Hydrolyse verwendete Alkali durch Säure wieder neutralisiert wird, erscheint die Ermittlung der  $p_H$ -Werte in diesem Zeitpunkt von besonderem Interesse. Ich habe daher bei einigen in letzter Zeit vorgenommenen Ergänzungsversuchen nach der Neutralisation des gesamten Alkalis durch Säure den  $p_H$ -Wert potentiometrisch gemessen. Bei Glucose ergab sich ein  $p_H$ -Wert von 4,9 bei einer jodometrischen Säurezahl von 35,05. Da ich seinerzeit bei einer gleich konzentrierten Glucoselösung, die gleichzeitig 5% Harnstoff enthielt, einen wesentlich niedrigeren Wert von ungefähr 20 erhalten hatte, muß angenommen werden, daß in diesem Fall wie bei Aminosäuren die Aminogruppen des Harnstoffs die vollständige Reaktion der Carboxylgruppen mit Jodid-Jodat verhindern. Außerdem wird bei kommenden Versuchen den Ausmaßen der Gefäße und Wasserbadöffnungen zur Erzielung verlässlicher und gleichmäßiger Resultate ein besonderes Augenmerk zugewendet werden müssen. Während Saccharose keine jodometrische Säurezahl ergibt, zeigte lösliche Stärke bei einem  $p_H$ -Wert von 5,2 eine jodometrische Säurezahl von 4,3, Gelatine bei einem  $p_H$ -Wert von 5,8 eine jodometrische Säurezahl von 1,75.

### Durchführung der Versuche.

Da die jodometrische Säurezahl die dem Einheitsgewicht oder Einheitsvolumen entsprechende Anzahl an Kubikzentimetern von 0,1 n-Lösung zum Ausdruck bringt, kann die Einwage in bestimmten Grenzen aus Zweckmäßigkeitsgründen abgeändert werden. So arbeitete ich bei Fetten und Lacken mit 2 g, bei Lackemaillen mit 4 g Einwage, bei Flüssig-

<sup>1)</sup> Der Farbenchemiker 5, 329 (1934). — <sup>2)</sup> Klin. Wochenschrift 14, 775 (1935).

keiten mit 10 *ccm*, bei bestimmten hydrolysierbaren Substanzen mit 0,5 *g* entsprechend 10 *ccm* einer 5%igen Lösung, bei löslicher Stärke mit 0,2 *g*. Die Substanz wird durch ½stündige Behandlung mit 25 *ccm* alkoholischer 0,5 *n*-Kalilauge auf einem lebhaft siedenden Wasserbad verseift bzw. hydrolysiert. Hierauf erfolgt Neutralisation des gesamten zugesetzten Alkalis durch gleich konzentrierte alkoholische oder wäßrige Salzsäure. Ein aliquoter Teil der in einem Meßkolben zur Marke aufgefüllten Lösung wird nun in üblicher Weise der jodometrischen Säurebestimmung nach Kolthoff unterworfen.

### Zusammenfassung.

Bei Anwendung der jodometrischen Säuremessung nach Kolthoff auf Aminosäuren werden nur diejenigen Carboxylgruppen erfaßt, denen im Molekül keine freien Aminogruppen entsprechen. Glykokoll verhält sich in diesem Falle trotz eines  $p_H$ -Wertes von 6,6 neutral. In gewissen Fällen dürfte diese Methode gemeinsam mit der acidimetrischen zur Kontrolle von van Slyke-Werten anwendbar sein.

Nach der Hydrolyse zur Bestimmung der jodometrischen Säurezahl wurden bei Glucose, löslicher Stärke und Gelatine die  $p_H$ -Werte gemessen. Sie lagen in diesen Fällen zwischen 4,9 und 5,8. Die jodometrische Säurezahl einer 5%igen Glucoselösung war weit höher als eine in einem früheren Zusammenhang untersuchte gleich konzentrierte, die außerdem 5% Harnstoff enthalten hatte. Diese Abweichung muß auf die Einwirkung der Amidogruppen des Harnstoffs zurückgeführt werden.

## Der Einfluß von Ammoniumchlorid auf die Manganwerte bei der Eisen- und Manganbestimmung.

Von

Willi Klatt und Ch. Dozincl, Stettin.

[Eingegangen am 26. März 1943.]

Bei Untersuchungen von technischem Reinnickel bemerkten wir des öfteren Unstimmigkeiten unter den bei der Manganbestimmung erzielten Werten, die wir auf die Anwesenheit verschieden großer Mengen Ammoniumchlorid zurückführen konnten. Wie allgemein üblich, so wurden auch hier Eisen und Mangan zusammen mittels Ammoniaks aus der Lösung gefällt; der erhaltene Niederschlag wurde geglüht, gewogen und wieder in Salzsäure gelöst. In der Lösung wurde das Eisen titriert (Zinnchlorid- oder TitanIII-chlorid-Verfahren), während die Differenz das Mangan ergab, das gewöhnlich als  $Mn_3O_4$  berechnet wird. War in der Lösung vor der gemeinsamen Fällung mit Ammoniak viel oder wenig Salzsäure vorhanden, so entstanden naturgemäß bei der Neutralisation mit Ammoniak entsprechende Mengen Ammoniumchlorid.

Daß nun eine größere Menge Ammoniumchlorid die Fällung des Mangans behindert, ist an sich bekannt. Jedoch fanden wir bei der Durchsicht der Literatur darüber keine speziellen Angaben. Insbesondere war nicht festzustellen, welche Menge an Ammoniumchlorid noch zulässig ist, ohne die Bestimmung des Mangans erheblich zu stören. Wir haben daher das uns interessierende Gebiet eingehend analysiert und die Abweichungen vom theoretischen Wert, d. h. also den Fehler, kurvenmäßig in Abhängigkeit vom Ammoniumchloridgehalt erfaßt.

Zur Ausführung dieser Untersuchungen muß folgendes vorausgeschickt werden. Bei allen Untersuchungen wurden nur volumengleiche Lösungen verwendet, und zwar stets ein Volumen von 500 *ccm*. In dieser Lösungsmenge waren vorhanden:

1. Die zu bestimmende Manganmenge,
2. die gewichtsgleiche Menge Eisen,
3. die entsprechende Menge Ammoniumchlorid,
4. die zur Oxydation des Mangans benötigte Menge Bromwasser,
5. eine konstante Menge Ammoniak.

Nach den praktischen Erfahrungen unserer Voruntersuchungen haben wir insbesondere für die Untersuchungsreihen folgende Werte festgelegt:

- a) Mangan: 25; 50; 100 *mg* in 500 *ccm* Lösung,
- b) Eisen: 25; 50; 100 *mg* in 500 *ccm* Lösung,
- c) Ammoniumchlorid: 10; 20; 40; 60; 80; 100 *g* in 500 *ccm* Lösung,
- d) Bromwasser: Für jede Analyse konstant 15 *ccm*, die für die Oxydation von 180 *mg* Mangan ausreichen würden,
- e) Ammoniak: 10 *ccm* 25%ige Ammoniaklösung (D 0,910).

Die Eisenlösung wurde so hergestellt, daß 1 *mg* Eisen in 1 *ccm* Lösung enthalten war: 1,43 *g* EisenIII-oxyd (Urtitersubstanz) + 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) wurden heiß gelöst, dann wurde auf 1000 *ccm* aufgefüllt.

Die Manganlösung wurde ebenfalls so eingestellt, daß sie 1 *mg* Mangan in 1 *ccm* enthielt: 2,877 *g* Kaliumpermanganat (pro analysi) + 50 *ccm* Salzsäure wurden heiß gelöst; dann wurde auf 1000 *ccm* aufgefüllt.

Diese Eisen- und diese Manganlösung enthalten also einen gewissen Überschuß an Salzsäure, der seinerseits Ammoniak zur Neutralisation benötigt und entsprechend eine gewisse Menge Ammoniumchlorid ergibt. Um aber nun unter stets gleichen Bedingungen zu arbeiten, haben wir den Verbrauch an Ammoniaklösung sowie die Menge des Ammoniumchlorids berechnet und bei den Versuchen entsprechend berücksichtigt. So betrug die Menge des Ammoniumchlorids bei der Lösung, die je 25 *mg* Eisen und Mangan enthielt, etwa 0,60 *g*, die entsprechend in Abzug gebracht wurden.

Bei höherem Mangangehalt der Lösung, also 50—100 *mg*, wurde die Lösung durch Zugabe einer titrierten Ammoniaklösung auf die gleiche Acidität gebracht wie bei der 25 *mg* enthaltenden Lösung.

Die manuelle Ausführung der einzelnen Versuche wurde folgendermaßen gehandhabt: Die Mangan, Eisen und Ammoniumchlorid enthaltende Lösung wurde bis auf 475 *ccm* mit Wasser verdünnt und bis zum Beginn des Siedens erhitzt. Sodann wurden mittels einer Pipette genau 10 *ccm* Ammoniak zugesetzt, wobei zu beachten war, daß möglichst wenig Verlust an Ammoniak auftrat, was dadurch erreicht wurde, daß die Spitze der Pipette tief in die Lösung eintauchte. Nach der anschließenden Zugabe von 15 *ccm* Bromwasser blieb die Lösung  $\frac{3}{4}$  Stde. lang stehen, darauf wurde filtriert und der Niederschlag nach dem Auswaschen im Simon-Müller-Ofen bei 850° C geglüht.

In der nachstehenden Tabelle sind die wiedergefundenen Prozentteile Mangan für 25, 50 und 100 *mg* Mangan in Abhängigkeit vom entsprechenden Ammoniumchloridgehalt der Lösung wiedergegeben. Die Filtrate der Lösungen waren bei einem Ammoniumchloridgehalt bis zu 10 *g* einwandfrei klar, in dem Bereich zwischen 10 und 60 *g* Ammoniumchlorid leicht trübe und oberhalb 60 *g* wieder völlig klar.

Wiedergefundene Mengen Mn in Prozenten des wahren Gehaltes.

| Vorgegebene<br>Menge Mangan<br>in der Lösung<br><i>mg</i> | 0 <i>g</i>                               | 10 <i>g</i> | 15 <i>g</i> | 20 <i>g</i> | 40 <i>g</i> | 60 <i>g</i> | 80 <i>g</i> | 100 <i>g</i> |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
|                                                           | Ammoniumchlorid in 500 <i>ccm</i> Lösung |             |             |             |             |             |             |              |
|                                                           | % Mangan wiedergefunden                  |             |             |             |             |             |             |              |
|                                                           | %                                        | %           | %           | %           | %           | %           | %           | %            |
| 25                                                        | 100                                      | 100         | 92,7        | 79,6        | 39,8        | 13,4        | 7,8         | 7,8          |
| 50                                                        | 100                                      | 100         | 90,5        | 84,9        | 43,8        | 25,0        | 9,0         | 9,0          |
| 100                                                       | 100                                      | 100         | 87,7        | 82,1        | 39,9        | 29,9        | 20,9        | 13,19        |

Bei Berücksichtigung der hier nicht wiedergegebenen Ergebnisse für 5 und 10 *mg* Mangan in 500 *ccm* Lösung erhält man eine Kurvenschar, die in dem schraffierten Bereich der Abb. 21 liegt. Die Werte streuen trotz unserer Bemühungen, die technischen Bedingungen so gut wie nur irgend möglich zu erfüllen, mehr oder weniger stark, so daß eine besonders bevorzugte Richtung dieser erhaltenen Kurvenschar nicht angegeben

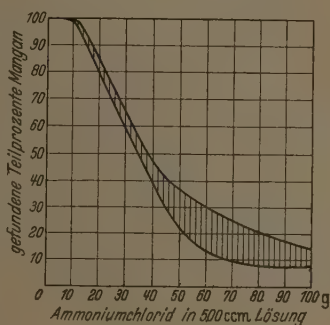
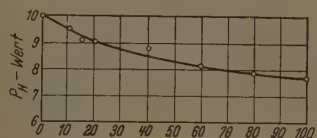


Abb. 21.

werden soll. Oberhalb 50 g Ammoniumchlorid in 500 ccm Lösung ist die Streuung besonders stark.

Da durch die Zugabe von Ammoniumchlorid der  $p_H$ -Wert der Lösung stark beeinflußt wird, haben wir auch die  $p_H$ -Werte der Filtrate bestimmt (mittels  $p_H$ -Papier Dr. Höll). Dabei fanden wir, daß das Mangan nur quantitativ fällt bei einem  $p_H$ -Wert  $> 9,5$ . Unterhalb dieses  $p_H$ -Wertes wird die Fällung unsicher und führt zu mehr oder weniger großen Fehlern. Die Zusammenstellung ergibt folgende Tabelle:

Analysenergebnis und  $p_H$ -Wert.

| g Ammoniumchlorid<br>500 ccm Lösung | $p_H$ -Wert | % Mangan-<br>verlust<br>Mittelwert |
|-------------------------------------|-------------|------------------------------------|
| 0                                   | 10          | 0                                  |
| 10                                  | 9,5         | 0                                  |
| 20                                  | 9,1         | 19                                 |
| 30                                  | 8,9         | 39                                 |
| 40                                  | 8,8         | 58                                 |
| 50                                  | 8,5         | 71                                 |
| 60                                  | 8,2         | 78                                 |
| 70                                  | 8,1         | 83                                 |
| 80                                  | 8,0         | 86                                 |
| 90                                  | 7,9         | 87                                 |
| 100                                 | 7,8         | 89                                 |

Bei allen Untersuchungen war das Eisen quantitativ aus der Lösung gefällt worden, selbst bei der Lösung, die 20% Ammoniumchlorid enthielt. Die Filtrate wurden mit Rhodanid auf Eisen geprüft.

Bis zu einem Gehalt von 10 g Ammoniumchlorid auf 500 ccm Lösung, also einer 2%igen Lösung, fällt Mangan noch quantitativ. Bei größeren Ammoniumchloridmengen wird die Fällung unvollständig, so daß als praktische Richtlinie hieraus zu entnehmen ist, daß die Bildung von Ammoniumchlorid, insbesondere ein Überschuß von Ammonium-

chlorid, weitestgehend vermieden werden muß, um zu richtigen Resultaten zu kommen. Eine weitere Sicherheit bietet das Verdünnen der Lösung. Hat man z. B. 100 mg Mangan in 500 ccm Lösung, die gleichzeitig 40 g Ammoniumchlorid enthält, so würden nur 39,3% des Mangans gefunden werden. Verdünnt man jedoch die Lösung auf das Doppelte, also auf 1000 ccm, so hat man eine Lösung von 50 mg Mangan und 20 g Ammoniumchlorid auf je 500 ccm Lösung und erhält bereits 84,9% des zu erwartenden Manganwertes. Bei weiterem Verdünnen würde man schließlich dem richtigen Manganwert entsprechende Ergebnisse erhalten. Darüber hinaus hat man die Möglichkeit, den  $p_H$ -Wert des Filtrates zu prüfen, aus dem man schließen kann, ob die Fällung des Mangans quantitativ war oder nicht.

### Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluß des Ammoniumchlorids auf die Manganwerte bei der Eisen- und Manganbestimmung untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß richtige Werte nur erhalten werden, wenn nicht mehr als 2% Ammoniumchlorid in der zu analysierenden Lösung enthalten sind. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß das Mangan nur quantitativ fällt,

wenn der  $p_H$ -Wert oberhalb 9,5 liegt. Um sicher zu gehen, ob die Fällung des Mangans quantitativ erfolgt ist oder nicht, kann man einerseits den  $p_H$ -Wert des Filtrates prüfen bzw. andererseits die Lösung stark verdünnen.

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. R. Klockmann.

**Literatur.** G. Schwarzenbach, Allgemeine und Anorganische Chemie. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. XII, 318 Seiten mit 39 Abbildungen. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1943. Preis geb. RM. 8.40.

Das jetzt in zweiter Auflage vorliegende Buch ist an dieser Stelle<sup>1)</sup> beim Erscheinen der ersten Auflage eingehend besprochen worden. Die neue Auflage hat dem Verfasser Gelegenheit gegeben, Verbesserungen und Nachträge anzubringen und einige neue Abschnitte anzufügen. Daß die neue Auflage nach nur  $1\frac{1}{2}$  Jahren hat erscheinen können, ist ein Beweis dafür, daß das Buch seinen Leser- und Benutzerkreis gefunden hat. Im Vorwort zur zweiten Auflage geht Schwarzenbach auf die Einwände ein, die bei der Besprechung der ersten Auflage in den verschiedenen Fachzeitschriften lautgeworden sind, um sie zu entkräften. R. Fresenius.

**Chromatographische Analyse.** A. Allgemeine Methodik; organische Analyse. B. Anorganische Analyse. C. Theorie.

A. Allgemeine Methodik; organische Analyse. Eine der technischen Schwierigkeiten der chromatographischen Arbeitsweise entsteht aus dem Gebrauch leicht verdampfbarer Lösungsmittel bei gleichzeitiger Anwendung von Unterdruck. Es kann alsdann zur Blasenbildung innerhalb der Trennsäule kommen, die die Homogenität der Füllung beeinträchtigt; auch führt das Verdampfen des Lösungsmittels am unteren Ende zu einer Abscheidung der gelösten Stoffe an dieser Stelle, die durch Verstopfung der Poren das glatte Funktionieren der Säule überhaupt in Frage stellen kann. Ch. Sannié<sup>2)</sup> vermeidet die genannte Schwierigkeit auf der Grundlage eines schon vor ihm von M. Tswett<sup>3)</sup> eingeschlagenen Weges: die Flüssigkeit statt durch Ansaugen mittels eines auf ihr lastenden Ueberdruckes durch die adsorbierende Schicht hindurchzupressen. Der Verfasser bedient sich hierzu des in Abb. 22 (S. 102) wiedergegebenen einfachen Apparates. T stellt das Glasrohr mit der adsorbierenden Säule dar, das unten in einem plan abschließenden Wulst endet. Unter Zwischenschaltung eines Gummiringes a, einer porösen Glasfilterplatte b (Porenweite  $G_1$ ,  $G_2$  oder

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschrft. 123, 349 (1942). — <sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. de France [5] 4, 580 (1937). — <sup>3)</sup> Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt. Warschau (1910).

$G_3$ , je nach Erfordernis) und eines zweiten Gummiringes  $c$  können  $T$  und der gleichartig endende Ablauf  $E$  mittels der metallenen Schraubringe  $M_1$  und  $M_2$  aneinandergepreßt werden. Bei Verwendung grobporiger Filterplatten ( $G_1$ ) empfiehlt es sich, über der letzteren ein geeignetes Papierfilter einzuschalten. Das seitliche freie Rohr dient zum Anschluß an eine manometrisch regulierbare Gasdruckvorrichtung. Die Wirkungsweise des Zulaufs dürfte aus der Abbildung leicht verständlich sein. Zur Füllung von  $A$  werden die Hähne  $R_2$  und  $R_3$ , zum

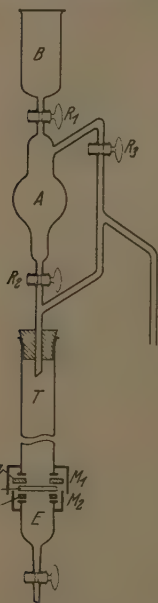


Abb. 22.

Eintropfen in  $T$  wird alsdann der Hahn  $R_1$  geschlossen und die Zulaufgeschwindigkeit bei geöffnetem Hahn  $R_3$  mittels  $R_2$  eingestellt. In gleicher Weise wie die zu chromatographierende Lösung wird anschließend die Entwicklerflüssigkeit eingebracht. Sannié berichtet über sehr gleichmäßiges Arbeiten; es genügen mäßige Drucke, die nur in Ausnahmefällen auf 40 cm Hg gebracht zu werden brauchen.

An Stelle des standardisierten  $Al_2O_3$ -Präparates „nach Brockmann“ soll sich nach Sannié auch ein gewöhnliches Handelsprodukt bewährt haben, falls dieses nach einer bestimmten, aus der Originalarbeit ersichtlichen Vorschrift vorbehandelt wird. (Ob der nicht allzuhohe Preisunterschied den erforderlichen Zeitaufwand rechtfertigt, möchte der Berichtsersteller allerdings bezweifeln.)

Eine besonders einfache und schnelle mikrochromatographische Trennungsmethode unter Verwendung von normalem weißen Lösch- oder Filtrierpapier beschreibt W. G. Brown<sup>1)</sup>. Ein Blatt des Papiers wird zwischen zwei Glasplatten von anhaltsweise  $15 \times 15$  cm gelegt, deren obere in der Mitte ein Loch von etwa 5–6 mm  $\varnothing$  besitzt. Durch dieses Loch werden die zu untersuchende Lösung und anschließend die Entwicklerflüssigkeit entweder tropfenweise oder mittels einer capillar ausgezogenen

Pipette aufgebracht. Hierbei wandern die Bestandteile der Lösung in konzentrischen Zonen nach außen. Zeitbedarf für eine Bestimmung: 3–5 Min. Der etwas wechselnde Adsorptionsgrad verschiedener Papiere soll gegenüber den Gesichtspunkten der Porosität, der Gleichmäßigkeit und des Reinheitsgrades von untergeordneter Bedeutung sein. Dünnes und mäßig hartes Löschpapier eignet sich nach den Erfahrungen des Verfassers besser als Filtrierpapier von üblicher Stärke, doch ist bei der Wahl des ersteren zu beachten, daß manche Handelssorten durch blaue Farbstoffe künstlich geweißt sind und hierdurch zu Störungen Anlaß geben können. Für Fälle, in denen eine stärkere Adsorptionskraft als die des Papiers allein vonnöten ist, wird eine Imprägnierung mit  $Al_2O_3$ , behelfsweise die Einlage einer dünnen  $Al_2O_3$ -Schicht zwischen

<sup>1)</sup> Nature 149, 337 (1939).

zwei Blatt des Papiere vorgeschlagen. Das Verfahren ist vorwiegend als Orientierungsmethode gedacht.

Bezüglich einer Imprägnierungsvorschrift für Lösch- oder Filtrierpapier zu chromatographischen Zwecken sei an eine in dieser Zeitschrift erschienene Mitteilung von H. Flood<sup>1)</sup> erinnert (der sich solche „ionenaustauschfähigen“ Papiere allerdings nur für die anorganische Analyse bedient).

Eine weitere Ausführungsweise „zweidimensionaler“ Chromatographie, die besonders für pharmazeutische Zwecke gedacht ist, beschreiben Ch. Lapp und Kemal Erali<sup>2)</sup>. *Prinzip*: Auf einem Glasstreifen von etwa  $10 \times 1 \text{ cm}$  wird durch Flachdrücken einer geeigneten Menge Adsorbens eine aktive Schicht von wenigen Zehntelmillimetern Dicke hergestellt, auf die alsdann die zu chromatographierende Lösung in einzelnen Tropfen aufgebracht wird. Das Waschen erfolgt mittels gleichfalls tropfenweise zugegebener leichtflüchtiger Lösungsmittel (Äther, Alkohol, Chloroform), wobei der Glasstreifen zur Beschleunigung des Abfließens nach einer Seite leicht geneigt und am tieferen Ende überdies erwärmt wird. Beim Vorliegen alkaloidhaltiger Tinkturen empfiehlt sich eine Beurteilung der Fluoreszenz der Zonen im Quecksilberdampflicht, wobei vielfach noch wenige Gamma Substanz zu erkennen sind (Tabelle im Original). Durch Vergleich der Fluoreszenz mit Stufen bekannten Gehaltes sind auch quantitative Schätzungen möglich.

H. Brockmann und Hella Schodder<sup>3)</sup> ersetzen neuerdings die seither gebräuchliche Einheitssorte Aluminiumoxyd durch eine Reihe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Präparaten von definierter abgestufter Aktivität. Bewährt hat sich die Aufspaltung in fünf verschiedene Stufen (I—V), die in der Weise gewonnen werden, daß käufliches Aluminiumoxyd oder -hydroxyd zunächst durch Erhitzen entwässert und dadurch aktiviert und alsdann durch Liegenlassen oder Schütteln an feuchter Luft wieder bis zu dem gewünschten Adsorptionsvermögen entaktiviert wird. Die Festlegung und Kontrolle des Aktivitätsgrades erfolgt unter Zuhilfenahme gemeinsamer (benzin-benzolischer) Lösungen je zweier benachbarter Farbstoffe der Reihe Azobenzol, p-Methoxyazobenzol, Sudangelb, Sudanrot, Aminoazobenzol, p-Oxyazobenzol, wobei durch die einzelnen Stufen eine ganz bestimmte Trennung der Komponenten auf der Säule bzw. zwischen Säule und Filtrat eintreten muß. Einzelheiten hierüber sowie über die präparative Darstellung der fünf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stufen müssen der Originalarbeit entnommen werden. — Der Vorteil einer Aufteilung des seither gebräuchlichen Adsorbens in verschieden aktive Stufen liegt in einer weitgehenden Steigerung der chromatographischen Trennleistung. Mischt man z. B. die obengenannten sechs Farbstoffe miteinander und versucht man dieses Gemisch an einem einzigen Aluminiumoxyd mittlerer Aktivität („III“) zu trennen, so gehen Azobenzol und p-Methoxyazobenzol in das Filtrat über, während die übrigen Farbstoffe infolge sehr

<sup>1)</sup> Diese Ztschrft. **120**, 327 (1940); hierzu siehe auch Tidskrift f. Kemi og Bergvesen **17**, 178 (1937); **20**, 111 (1940). — <sup>2)</sup> Bull. Sci. Pharmacol. **47**, 49 (1940). — <sup>3)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **74**, 73 (1941).

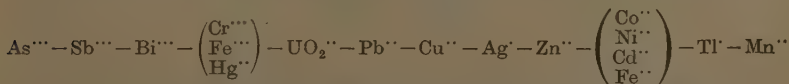
fester Adsorption so schmale Zonen bilden, daß eine saubere Trennung nicht möglich ist. Eine solche kann dagegen bei der sukzessiven Adsorption an den fünf Stufen ohne weiteres erzielt werden.

H. H. Strain<sup>1)</sup> kombiniert für organisch-analytische wie -präparative Zwecke chromatographische und elektrophoretische Arbeitsweise durch Anlegen einer Spannung an beide Enden der chromatographischen Säule. Der Vorteil dieses Verfahrens soll in einer günstigeren — breiteren — Ausbildung sowie in einem schnelleren Wandern der Zonen zu erblicken sein. Nach dem Vorschlag des Verfassers ist im einzelnen in der Weise zu verfahren, daß die eine Elektrode in Form eines Drahtes in dem ausgezogenen Ende des Trennrohres befestigt wird, worauf das Rohr mit Adsorbens [hier vorzugsweise Baumwolle<sup>2)</sup>] gefüllt und mit Wasser durchfeuchtet und die zu trennende Mischung aufgegeben wird. Dann wird das Absaugen unterbrochen, die zweite Elektrode unter Nachfüllen von Wasser am oberen Ende des Chromatographierohres eingeführt und eine Spannung von 175—200 Volt angelegt, wobei der Pol am oberen Rohrende zweckmäßig als Kathode fungiert. Die Stromstärke wird mit 0,2—2 Amp. angegeben; die Maße der verwendeten Säule beliefen sich auf  $2 \times 13$  bis  $3 \times 23$  cm. Mit diesem Gerät trennt der Verfasser mehrere Farbstoffgemische, von denen als Beispiele willkürlich die Mischungen Aminoazobenzol-Indigocarmin, Methylorange-Methylrot, Methylorange-2,6-Dichlorphenol-indophenol, jeweils in Mengen von 2—15 mg, herausgegriffen seien. Auf eine Reihe weiterer Anwendungsmöglichkeiten (bei wasserlöslichen Nitro-, Oxy-, Azo- usw. Verbindungen) wird kurz hingewiesen. — Ein sicheres Bild von der Leistungsfähigkeit des Verfahrens können die vielfach sehr knappen und allgemein gehaltenen Ausführungen allerdings nicht vermitteln.

Über zwei neue Anwendungsgebiete des chromatographischen Prinzips berichten E. Waldschmidt-Leitz<sup>3)</sup>, sowie P. Fischer-Jørgensen und M. Tønnesen<sup>4)</sup>. Der erstgenannte Verfasser trennt mittels einer besonderen Bleicherde („Filtrol-Neutrol“) Peptidgemische, deren Adsorptionszone sich durch eine Aufhellung der Grundfarbe der Säule zu erkennen gibt. Zur quantitativen Ablösung dient Pyridin. — Beim Chromatographieren von Mutterkornpräparaten (Fluidextrakten) (Fischer-Jørgensen und Tønnesen) passieren in 50%ig alkoholischer Lösung Ergometrin und Ergotoxin beim Entwickeln mit Äther quantitativ die  $Al_2O_3$ -Säule, worauf ihre weitere Trennung und Bestimmung nach bekannten Methoden vorstatten gehen kann. [Mangels der Originaltexte beider Arbeiten muß sich die Berichterstattung auf diese kurzen Hinweise beschränken<sup>5)</sup>.]

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **61**, 1292 (1939). — <sup>2)</sup> Vgl. auch P. Ruggli und P. Jensen, *Helv. Chimica Acta* **18**, 624 (1935). — <sup>3)</sup> *Forsch.-Ber. Zellwolle-Kunstseide-Ring* **2**, 27 (1942); durch *Pharm. Zentralhalle* **84**, 32 (1943). — <sup>4)</sup> *Dansk. Tidsskr. Farmac.* **14**, 134 (1940); durch *Chem. Zentrbl.* **112**, I, 2685 (1941). — <sup>5)</sup> Ergänzung bei der Korrektur: Als weitere Anwendung chromatographischer Technik haben G. Schramm und J. Primosigh [*Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **76**, 373 (1943)] neuerdings ein Verfahren zur quantitativen Trennung neutraler Aminosäuren, und zwar in Mikromengen von einzelnen Milligrammen, angegeben.

*B. Anorganische Analyse.* G.-M. Schwab und Mitarbeiter übernehmen die chromatographische Arbeitsweise mit gutem Erfolg zur Trennung anorganischer Ionen. Im Rahmen der Mitteilungsfolge behandeln zunächst G.-M. Schwab und K. Jockers<sup>1)</sup> die Bestimmung der Kationen. Die anzuwendende Technik ist die übliche; nach erfolgter Adsorption der Ionen in der Säule wird das Adsorptiv durch eine Waschlösung heruntergewaschen, wodurch die Trennung verschärft wird; erforderlichenfalls können die Schichten durch Überführung in schwerer lösliche Verbindungen vor weiterem Verwaschen gesichert werden, woran sich eine „Entwicklung“ mit anionischen Reagenzien in sichtbar gefärbte Verbindungen anschließt. Hierzu sind noch folgende Einzelheiten anzuführen: Als Chromatographieröhren empfehlen sich solche von etwa 4—7 mm Durchmesser. Als zuverlässiges Adsorptionsmittel konnte durchweg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Merck), standardisiert nach Brockmann, Verwendung finden, jedoch leistet nach den Erfahrungen der Verfasser ein durch Entwässern hergestelltes gewöhnliches Präparat meist dieselben Dienste. Andere Substanzen erwiesen sich als Adsorptionsmittel größtenteils als wirkungslos. Dies gilt z. B. für  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{BeO}$ , Glasstaub und Quarzpulver. Ungeeignet sind ferner:  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , Cellulose, Bakelit, die Bleicherden Frankonit KL und Floridin XXF. Lediglich einige aus Silicagel hergestellte Kieselensäuren erreichten die Wirksamkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während eine Reihe andersartig hergestellter Kieselensäuren ein bis zur Unbrauchbarkeit abweichendes Verhalten aufwies. Bezüglich einiger weiterer Einzelheiten über das Einfüllen des Adsorptionsmittels und der Analyse, über das Waschen und das „Entwickeln“ des Chromatogramms muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. — Die *Reihenfolge der adsorbierten Ionen* weicht infolge spezifischer Affinitäten erheblich von der gewohnten Abstufung der Basenstärke ab. Sie ist jedoch bei gegebener Art des Mediums —, wobei es auf das Vorliegen entweder einfacher oder bestimmte Komplexe enthaltender Lösungen ankommt —, streng reproduzierbar und vom anwesenden Anion stets unabhängig. a) Aus Lösungen einfacher (nicht komplexer) Salze ergibt sich die folgende Abscheidungsreihe:



Übereinanderstehende Elemente liefern mehr oder minder ausgeprägte Mischzonen; sie sind also einer befriedigenden Trennung nicht zugänglich. Über die Trennungsmöglichkeit je zweier Nachbarelemente in vorstehendem Schema gibt Tab. I, S. 106/107 Auskunft. Entfernter stehende Metalle lassen sich durchweg um so leichter trennen, in einzelnen Fällen besonders elegant durch den Kunstgriff des Zusatzes von Zwischenelementen. Als nicht voll befriedigend erweist sich die Trennung der Paare  $\text{Cr}^{+++}$ - $\text{UO}_2^{++}$ ,

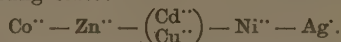
<sup>1)</sup> Angew. Chem. 50, 546 (1937); hierzu siehe auch G.-M. Schwab und K. Jockers, Naturwissensch. 25, 44 (1937); Ztschrft. f. Elektrochem. 43, 610 (1937); sowie G.-M. Schwab, Ztschrft. f. Elektrochem. 43, 791 (1937); Angew. Chem. 50, 613 (1937).

Tabelle I.

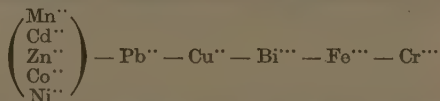
| Säule                                                                                                                                                     | Wasch-<br>flüssigkeit                                                         | Entwickler                                                                      | Zonen                                                                                                                                                                            | Trennung                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| As <sup>...</sup> .Sb <sup>...</sup><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mit verd.<br>HCl angesäuert                                                      | verd. HCl                                                                     | H <sub>2</sub> S-Wasser                                                         | gelb (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )   orange (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )                                                                                                | befriedigend                                                                    |
| Sb <sup>...</sup> .Bi <sup>...</sup><br>wie As-Sb                                                                                                         | verd. HCl                                                                     | H <sub>2</sub> S-Wasser                                                         | orange (Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )   schwarzbraun (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )                                                                                        | "                                                                               |
| Bi <sup>...</sup> .Cr <sup>...</sup><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; oberste<br>Zone mit eini-<br>gen Tropfen<br>verd. HNO <sub>3</sub><br>angesäuert | zuerst einige<br>Tropfen verd.<br>HNO <sub>3</sub> , dann<br>H <sub>2</sub> O | NH <sub>3</sub> und<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                        | weißliche, dann braunschwarze Zone<br>(Säure + Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )   graugrün [Cr(OH) <sub>3</sub> ]                                                                | "                                                                               |
| Bi <sup>...</sup> .Fe <sup>...</sup><br>wie Bi-Cr                                                                                                         | wie Bi-Cr                                                                     | wie Bi-Cr                                                                       | wie Bi-Cr   grünschwarz (FeS)                                                                                                                                                    | "                                                                               |
| Bi <sup>...</sup> .Hg <sup>...</sup><br>wie Bi-Cr                                                                                                         | wie Bi-Cr                                                                     | NaOH und<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S oder<br>NaOH und H <sub>2</sub> S | Bei der Entwicklung mit NaOH:<br>breite weiße Zone   gelb (HgO)<br>Durch Nachentwicklung mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S<br>oder H <sub>2</sub> S: tiefbraun   tiefschwarz | "                                                                               |
| Cr <sup>...</sup> .UO <sub>2</sub> <sup>...</sup><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                       | H <sub>2</sub> O                                                              | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                               | graugrün [Cr(OH) <sub>3</sub> ]   braun (UO <sub>2</sub> S)                                                                                                                      | nicht vollkommen,<br>kann jedoch durch<br>längeres Waschen<br>verbessert werden |
| Fe <sup>...</sup> .UO <sub>2</sub> <sup>...</sup><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                       | H <sub>2</sub> O                                                              | K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>                                              | blau (Berliner Blau)   braun<br>[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]                                                                                           | nur bei Mindestgehalt<br>an Fe <sup>...</sup> befriedigend                      |

|                                                                                                    |                                                                  |                                      |                                                                        |                                                                                                                                                                     |                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hg <sup>++</sup> ·UO <sub>2</sub> <sup>++</sup><br>UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> ·Pb <sup>++</sup> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O<br>H <sub>2</sub> O | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S | schwarz (HgS)   braun (UO <sub>2</sub> S)<br>braun bis schwärzlich<br>(UO <sub>2</sub> S)   schwarz (PbS)                                                           | befriedigend<br>Trennung nicht<br>vollkommen, kann<br>jedoch durch<br>längeres Waschen<br>verbessert werden |
| Pb <sup>++</sup> ·Cu <sup>++</sup>                                                                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | H <sub>2</sub> O                     | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                      | schwarz (PbS)   grünschwarz (CuS)                                                                                                                                   | nicht ganz<br>vollständig                                                                                   |
| Cu <sup>++</sup> ·Ag <sup>+</sup><br>Ag <sup>+</sup> ·Zn <sup>++</sup>                             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O<br>H <sub>2</sub> O | NaOH<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                              | blau [Cu(OH) <sub>2</sub> ]   braun (Ag <sub>2</sub> O)<br>obere Zone: grau (Ag <sub>2</sub> S);<br>Nachweis des Zinks auf besondere<br>Weise, siehe Originalarbeit | befriedigend                                                                                                |
| Zn <sup>++</sup> ·Cd <sup>++</sup><br>Cd <sup>++</sup> ·Tl <sup>+</sup>                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O<br>H <sub>2</sub> O | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S | weiß (ZnS)   gelb (CdS)<br>gelb (CdS)   schwarz (Tl <sub>2</sub> S)                                                                                                 | befriedigend<br>nicht gut, besser<br>beim Waschen der<br>Säule mit NaNO <sub>3</sub> -<br>Lösung            |
| Tl <sup>+</sup> ·Mn <sup>++</sup>                                                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | H <sub>2</sub> O                     | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                      | schwarz (Tl <sub>2</sub> S)   blaßrot (MnS)                                                                                                                         | nicht sehr gut,<br>besser beim<br>Waschen der Säule<br>mit NaNO <sub>3</sub> -Lösung                        |

$\text{Fe}^{+++}\text{-UO}_2^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}\text{-Pb}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}\text{-Tl}^+$ ,  $\text{Tl}^+\text{-Mn}^{++}$ . Betont sei nochmals die Unmöglichkeit der Trennung in den Fällen  $\text{Co}^{++}\text{-Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}\text{-Cd}^{++}$  und  $\text{Ni}^{++}\text{-Cd}^{++}$ . Freie Säure, gleich welcher Art, tritt als weiße Zone über den Metallen in Erscheinung. Mehrfache Trennungen, von denen als Beispiel die Fälle  $\text{Fe}^{+++}\text{-Cu}^{++}\text{-Co}^{++}$  sowie  $\text{Pb}^{++}\text{-Ag}^+\text{-Zn}^{++}\text{-Cd}^{++}\text{-Mn}^{++}$  behandelt werden, sind grundsätzlich möglich, doch sinkt mit wachsender Zahl der Kationen die Sicherheit und Zuverlässigkeit der Trennung erheblich<sup>1)</sup>. Die Verfasser teilen des weiteren eine Reihe von Einzelbeobachtungen und speziellen Störungsquellen mit, betreffs deren die Originalarbeit einzusehen ist. Hier möge der Hinweis genügen, daß es sich dabei um die Trennungen  $\text{Mn}^{++}\text{-Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}\text{-Fe}^{+++}$ ,  $\text{Hg}^{++}\text{-Pd}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+\text{-Cd}^{++}$ , des Tl<sup>+</sup> von  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  und  $\text{Fe}^{+++}$ , sowie die Adsorption von  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Cr}^{+++}$  handelt. — b) Komplexbildende Medien bewirken Umstellung der Reihenfolge; sie führen dementsprechend zu neuen analytischen Möglichkeiten. (Selbstredend muß hier das gleiche Medium als Benetzungs- und als Waschflüssigkeit Anwendung finden.) a) Aus  $\text{NH}_3$ -Lösung findet Adsorption in folgender Abstufung statt:



Dieses Medium ist besonders von Wichtigkeit für die Trennung  $\text{Co}^{++}\text{-Ni}^{++}$ , die in folgender Weise vorstatten gehen kann: Man wendet eine mit  $\text{NH}_3$  vorgespülte Säule an, wäscht mit konz.  $\text{NH}_3$  und entwickelt mit Ammoniumsulfid. Die zu trennenden Elemente werden zweckmäßig mit  $\text{Zn}^{++}$  im Überschuß versetzt. Beim Waschen tritt oben eine braune Kobaltzone auf, von der, durch eine weiße Zone getrennt, Nickel adsorbiert wird. Die Entwicklung mit farblosem Ammoniumsulfid liefert zwei schwarze Zonen, die durch eine weiße getrennt sind. Auch die Paare  $\text{Co}^{++}\text{-Cd}^{++}$  und  $\text{Cd}^{++}\text{-Ni}^{++}$  lassen sich als Amminkomplexe leicht trennen. —  $\beta$ ) Aus basischer Tartratlösung scheiden sich die Elemente in der Reihenfolge

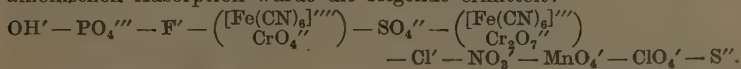


ab. Der analytische Wert dieser Reihe liegt in der Trennbarkeit des Paares  $\text{Fe}^{+++}\text{-Cr}^{+++}$ , für das die folgenden Bedingungen anzuwenden sind. Säule:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit basischem Tartrat gewaschen; Waschflüssigkeit: basisches Tartrat; Entwickler:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Beim Waschen wandert die Chromzone schnell in die Säule. Die Entwicklung zeigt oben die grünschwarze  $\text{FeS}$ -Zone, anschließend die grüne Chromzone. — Die Empfindlichkeit des anorganisch-chromatographischen Verfahrens liegt in mikroanalytischer Größenordnung<sup>2)</sup>, wobei besonders auf die Möglichkeit des Nachweises spurenhafter Beimengungen von in der Adsorptionsreihe oben neben weiter unten stehenden Elementen hinzuweisen ist. Belegzahlen zufolge

<sup>1)</sup> Nach einer späteren Mitteilung von G.-M. Schwab und A. N. Ghosh [Angew. Chem. 52, 666 (1939)]; vgl. diese Ztschrft. 126, 111 (1943) ist ein Chromatogramm von mehr als sechs unbekannten Elementen kaum mehr aufschlußreich. — <sup>2)</sup> Hierzu vgl. auch G.-M. Schwab und A. N. Ghosh, vgl. diese Ztschrft. 126, 111 (1943).

gelingt nach vorgenannter Arbeitsweise z. B. der Nachweis von  $1 \gamma \text{ Fe}^{++}$  (in 0,0001 n-Lösung) neben der 10<sup>4</sup>fachen Konzentration an  $\text{Cu}^{++}$  oder  $\text{Co}^{++}$  (Entwickler: KaliumeisenII-cyanid), ebenso der Nachweis von  $1 \gamma \text{ Cu}^{++}$  neben dem 10<sup>4</sup>fachen Überschuß an  $\text{Co}^{++}$  oder  $\text{Cd}^{++}$ . — Bezüglich des *Mechanismus* des Adsorptionsvorganges neigen die Verfasser zu der Ansicht, daß neben dem  $p_{\text{H}}$ -Wert vor allem die Menge des austauschbaren Natriums eine wesentliche Rolle spielt, derart daß die Adsorption durch permutoide Verdrängung des letzteren zustande kommt. Im Einklang hiermit steht die Tatsache, daß natriumarme Präparate durch Natriumbehandlung in ihrer Adsorption bedeutend gesteigert werden konnten<sup>1)</sup>. Auf die auch analytisch wichtigen Einzelheiten der Erklärungshypothesen kann im Rahmen dieses Berichtes nicht näher eingegangen werden; es sei hier wiederum auf die Originalarbeit verwiesen.

In einer zweiten Mitteilung behandeln G.-M. Schwab und Gretl Dattler<sup>2)</sup> die chromatographische Säuretrennung. Eine solche ist möglich mit Hilfe von Säulen, die am Aluminium ein Anion gebunden tragen, das adsorptionsfähig reihentiefer als die zu analysierenden Anionen steht. Die Verfasser verwenden zur Vorbehandlung im wesentlichen n-Salpetersäure, die z. B. beim Gebrauch einer Säule von 8 cm Höhe und etwa 5 mm Durchmesser in der Menge von 2,5 ccm hindurchgesaugt wird. Es empfiehlt sich dabei, so rasch zu saugen, daß niemals Sättigung mit  $\text{CO}_2$  auftritt. Alsdann wird die überschüssige Säure durch Nachsaugen der gleichen Menge Wasser beseitigt, darauf die zu trennende Mischlösung in Form der jeweiligen Alkalisalze zugegeben und mit Wasser gewaschen. Die Entwicklung erfolgt hier mit Kationen (Beispiele:  $\text{CrO}_4^{--}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$  mit  $\text{Ag}^+$ ), wobei allerdings, im Gegensatz zur Basentrennung, die Existenz zahlreicher weder farbiger noch entwickelbarer Anionen als grundsätzliche Schwierigkeit in Erscheinung tritt. Die Verfasser erblicken daher die analytische Bedeutung ihrer Befunde weniger in einer vollständigen Säureanalyse unbekannter Mischungen als vielmehr in der raschen und bequemen Lösung von Sonderfragen. — Als Reihenfolge der anionischen Adsorption wurde die folgende ermittelt:



Die Vollständigkeit der Trennung konnte nicht in allen Fällen exakt nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist die reihenhöchste Stellung des  $\text{OH}^-$ -Ions, analog der des  $\text{H}^+$ -Ions auf basischer Säule. Das Sulfid-Ion erwies sich als äußerst schwach oder gar nicht adsorbierbar. Vorbehandlung von Adsorbens mit Salzsäure ergibt keine wesentliche Veränderung gegenüber der Salpetersäure-Säule, dagegen bewirkt Vorbehandlung mit Schwefelsäure abweichendes Verhalten. — Ausführliche Angaben finden sich über die

<sup>1)</sup> Ergänzend sei jedoch vermerkt, daß kürzlich veröffentlichte Versuche von G. Siewert und H. Jungnickel [Ber. Deutsch. Chem. Ges. **76**, 210 (1943)] auf eine Mitwirkung von Natriumcarbonat bzw. -hydrogencarbonat am Basenaustauschen schließen lassen. — <sup>2)</sup> Angew. Chem. **50**, 691 (1937).

Trennungen  $\text{OH}'\text{-PO}_4'''$ ,  $\text{PO}_4'''\text{-F}'$ ,  $\text{F}'\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''\text{-SO}_4''$ ,  $\text{CrO}_4''\text{-SO}_4''$ ,  $\text{SO}_4''\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ ,  $\text{CrO}_4''\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ ,  $\text{CrO}_4''\text{-Cl}'$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''\text{-Cl}'$ ,  $\text{Cl}'\text{-MnO}_4'$ ; ebenso werden im Original einige Sonderfragen der Methode behandelt.

G.-M. Schwab und Gretl Dattler<sup>1)</sup> prüfen weiterhin die quantitativen Zusammenhänge der anorganischen Chromatographie, indem sie die Faktoren zu ermitteln suchen, von denen die Länge der Kationenzonen abhängt. Die Untersuchungen führen zu folgenden Ergebnissen:

1. Wegen der schlecht reproduzierbaren Schüttdichte des Adsorbens darf grundsätzlich nicht die absolute Länge einer Zone, sondern stets nur das Längenverhältnis mehrerer, am besten zweier Zonen auf ein und derselben Säule in Betracht gezogen und der Auswertung zugrunde gelegt werden. Belegzahlen für die (zunächst gleich-anionigen!) Salzpaare  $\text{CuSO}_4\text{-CoSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4$  beweisen eine annähernde Proportionalität zwischen äquimolarer Menge und Zonenlänge<sup>2)</sup>. Entsprechendes wurde für die Paare Cu-Ni und Cd-Mn als Sulfate sowie für Cu-Co, Cu-Ni und Cu-Tl als Nitrate festgestellt<sup>3)</sup>. Variieren der Konzentration zwischen 0,5 und 0,0005 molar ist auf das spezifische Längenverhältnis der Zonen ohne Einfluß. Die Genauigkeit beläuft sich bei Einhaltung der Arbeitsvorschriften auf einige Prozente.

2. Gleichzeitige Anwesenheit verschiedener Anionen, z. B. bei der Adsorption des Salzpaars  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-CoSO}_4$  (A), aber auch der gleichkationigen Paare  $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$  (B) oder  $\text{NiSO}_4\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2$  (C), führt, zweiwertige Metalle vorausgesetzt, an bestimmten Stellen der Zone zu einem Wechsel der Abscheidungsichte derart, daß das dort adsorbierte Metall eine Doppelzone verschiedener Farbstärke aufweist. So entstand in einem Beispiel der Verfasser mit äquimolarer Lösung von A eine 35 mm lange Kupferzone (I), darunter eine 7 mm lange intensiv gefärbte Kobaltzone (II), darunter noch eine 91 mm lange blaß gefärbte Kobaltzone (III). Diese Erscheinung erklärt sich in der Weise, daß mit den adsorbierten Kationen zusammen gleichzeitig auch Mengen des Anions adsorbiert werden, die mit der Adsorbierbarkeit dieses Anions auf der sauren Säule symbar gehen. In dem gegebenen Beispiel entsprechen I und II dem Sulfat, das für sich selbst etwas weiter in der Säule herabreicht als die ihm molar entsprechende Kationenmenge an Cu. Erst nach vollständiger Bindung des Sulfats tritt das schlechter adsorbierbare Nitrat (III) an seine Stelle, und zwar unter Aufhellung und Zonenverlängerung des hier befindlichen Kobalts. Liegt dagegen im Falle A an Stelle äquimolarer Mengen das

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 51, 709 (1938). — <sup>2)</sup> Proportionalität der Zonenlängenverhältnisse gilt in erster Linie für ein und dasselbe Metall, während beim Vergleich der Zonenlängen verschiedener Kationen bisweilen sekundäre, durch Unvollständigkeit der Trennung bedingte Unterschiede auftreten können. So fällt bei gleicher Konzentration die Kobaltzone meist um ein geringes kürzer aus als die Kupferzone, entsprechend den Beispielwerten 20,5:23, 28:28, 24:25, 31,5:37, im Mittel also 93:100 mit einer Schwankungsbreite von  $\pm 8\%$ . — <sup>3)</sup> Die Längengleichheit für zwei- und einwertige Ionen bezieht sich, wie nochmals präzisiert sei, auf äquimolare Mengen.

KupferI-nitrat in großem Überschuß vor, so treten erwartungsgemäß nicht zwei Kobalt-, sondern zwei Kupferzonen (I = kräftig, II = blaß gefärbt) auf, wobei nunmehr I dem Sulfat, II und III dem Nitrat entsprechen. Im Falle eines einheitlichen Kations (B; C) treten gleichfalls Doppelzonen auf. — Allgemein erfolgt die Kationenadsorption um so dichter, je stärker adsorbierbar das mitgebundene Anion ist. Bei einwertigem Kation tritt im Gegensatz zu den vorgenannten Fällen keine Mitadsorption ein. Amminokomplexe ergeben verlängerte, jedoch anionenabhängige und damit nicht reproduzierbare Zonen.

Für die praktische Analyse lassen sich die folgenden Gesichtspunkte ableiten: Es handelt sich hier um ein Verfahren, das im Einzelfall getestet werden muß. Erforderlich ist die Anwesenheit eines einheitlichen Anions, oder es muß das am stärksten adsorbierbare Anion in hinreichendem Überschuß vorliegen, um alle Kationen als „dichte“ Zonen zu binden. Empfehlenswert ist das Sulfat-Ion, das sehr definierte Zonenlängen liefert, zumal sich Sulfate aus den meisten anderen Salzen auch leicht durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhalten lassen. Ist Sulfat neben anderen Anionen, z. B.  $\text{NO}_3^-$ , in ungenügender Menge vorhanden, so kann der erforderliche Überschuß an  $\text{SO}_4^{2-}$  auch in Form von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hinzugefügt werden. Die Anwesenheit von Nitrat, Chlorid usw. ist alsdann ohne Einfluß. Die Einhaltung bestimmter Absolutkonzentrationen in der Lösung ist unnötig.

Einige nähere Bemerkungen über den Einfluß der Wertigkeit bei den Trennungen  $\text{Cu}^{++}\text{-Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}\text{-Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+\text{-Tl}^+$  und das Verhalten der Amminokomplexe finden sich im Original.

Wie bereits oben erwähnt, stößt die chromatographische Analyse bei ihrer Anwendung auf umfangreichere Kationengemische wegen der gegenseitigen Störwirkung der Zonen auf Schwierigkeiten. In einer weiteren (IV.) Mitteilung zeigen G.-M. Schwab und A. N. Ghosh<sup>1)</sup>, daß sie sich weit sicherer durchführen läßt, wenn man sie mit den üblichen Gruppentrennungen kombiniert und die Nachweise nur innerhalb der  $\text{HCl}$ -,  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe chromatographisch führt.

**Arbeitsvorschriften.** A.  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe. Zur Verhinderung der Ausscheidung basischer Salze von As, Sb, Bi und einigen anderen Kationen empfiehlt es sich, zum Ansäuern ausschließlich Weinsäure anzuwenden. Säule: Aluminiumoxyd, mit Weinsäure angesäuert; Waschflüssigkeit: weinsäurehaltiges Wasser; Entwickler:  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser. Es werden als Beispiele die Trennungen<sup>2)</sup>

$\text{Bi}^{+++}\text{-Sb}^{+++}\text{-As}^{+++}$  (rotstichig braunschwarz | orange | rein gelb),

$\text{Sb}^{+++}\text{-As}^{+++}\text{-Cd}^{++}$  (orange | gelb | weiß<sup>3)</sup> gelb) und

$\text{Sb}^{+++}\text{-As}^{+++}\text{-Pb}^{++}\text{-Cu}^{++}\text{-Cd}^{++}$  (orange | gelb | tiefschwarz | braunschwarz | gelb) angeführt. Im letzteren Falle ist eine gute Trennung nur bedingt zu erwarten. Auch gelang weder die quantitative Trennung  $\text{Zn}^{++}\text{-Cd}^{++}$  noch in Gegenwart mehrerer anderer Kationen die störungsfreie Adsorption von  $\text{Hg}^{++}$ . — B.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe. Säule: Aluminiumoxyd; Wasch-

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 52, 666 (1939). — <sup>2)</sup> In Klammern die Zonenfarben des entwickelten Chromatogramms. — <sup>3)</sup> =  $\text{H}^+$ .

flüssigkeit: Wasser; Entwicklung durch  $\text{NH}_3$  und anschließendes Durchsaugen von Luft. Trennung und Nachweis sämtlicher Elemente mit Ausnahme des Aluminiums<sup>1)</sup>:  $\text{Fe}^{+++}$ - $\text{Cr}^{+++}$ - $\text{UO}_2^{++}$ - $\text{Zn}^{++}$ - $\text{Co}^{++}$ - $\text{Ni}^{++}$ - $\text{Mn}^{++}$  sind gut möglich. Zonenfolge: braun:  $\text{Fe}^{+++}$ , grün:  $\text{Cr}^{+++}$ , gelb:  $\text{UO}_2^{++}$ , weiß:  $\text{Zn}^{++}$ , rosa bis rötlichgelb:  $\text{Co}^{++}$ , blaugrün:  $\text{Ni}^{++}$ , tiefbraun:  $\text{Mn}^{++}$ . Die letztere Zone wird erst aus dem hellen ManganII-hydroxyd mittels des hindurchgesaugten Luftsauerstoffes erzeugt. — C.  $\text{HCl}$ -Gruppe. Waschflüssigkeit: Wasser; Entwickler: Kaliumchromat (I) oder Ammoniumsulfid (II). Es wird die Trennung  $\text{Pb}^{++}$ - $\text{Ag}^+$ - $\text{Tl}^+$  angeführt. Zonenfolge mit I: gelb | rot | gelb, wobei die Trennung  $\text{Ag}^+$ - $\text{Tl}^+$  durch Mitadsorption von wenig  $\text{Tl}$  im  $\text{Ag}$  nicht ganz vollständig verläuft. Dieser Mangel wird durch Anwendung von II vermieden. Zonenfolge: tiefschwarz | grau | schwarz. Behandelt man nun mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt die  $\text{Pb}$ -Zone unverändert, die  $\text{Ag}$ -Zone wird aufgebellt, die tiefschwarze  $\text{Ti}_2\text{S}$ -Zone läuft schnell nach unten. Einwertiges Quecksilber ist der chromatographischen Trennung nicht zugänglich. — D. Die Kationen der Ammoniumcarbonatgruppe, das Magnesium und die Alkalien werden an Aluminiumoxyd kaum adsorbiert.

Die gleichen Verfasser<sup>2)</sup> prüfen endlich die mikroanalytische Anwendbarkeit der anorganischen Chromatographie. Sie gelangen

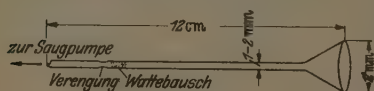


Abb. 23.

durch Benutzung fast capillarer Röhren (innerer Durchmesser 1 bis 2 mm; Abb. 23) zum Teil zu Erfassungsgrenzen von 0,01  $\gamma$ , d. h. dem hundertsten Teil der von G.-M. Schwab und K. Jockers<sup>3)</sup>

früher erzielten Mindestmenge, wobei zugleich der Nachweis mehrerer Kationen gleichzeitig in Mikromengen gelingt. — Grundsätzliches. Zum Füllen und Handhaben der engen Röhren ist Saugen unumgänglich notwendig. Gleichfalls infolge des engen Rohrdurchmessers sind die chromatographischen Schichten merklich meniskusartig gekrümmt, eine Erscheinung, die bereits von L. Zechmeister und L. v. Cholnoky<sup>4)</sup> beobachtet und erklärt worden ist. Günstigerweise wirkt sich dies bei Betrachtung der Säule von außen in einer Verbreiterung der Zonen gegenüber ihrer durchschnittlichen Breite aus. — Befunde.  $\text{Fe}^{+++}$  konnte bei Entwicklung mit EisenII-cyanid in der oben genannten Menge von 0,01  $\gamma$  (in 0,02 ccm Lösung) nachgewiesen werden. Für eine Reihe anderer Metalle ( $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{UO}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ) wurden Erfassungsgrenzen zwischen 0,005 und 0,5  $\gamma$  ermittelt (Tabelle im Original). Die Zahlen lassen eine gewisse Parallelität zwischen der Leistung von Tüpfelreaktionen und der chromatographischen Methodik erkennen. — Gegenwart eines zweiten Ions mit ähnlichen chromatographischen Eigenschaften verschlechtert grundsätzlich die Erfassungsgrenze, doch sind auch dann noch sehr geringe Mengen nachzuweisen, z. B. nach Belegzahlen der Verfasser

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu das Original! — <sup>2)</sup> Angew. Chem. 53, 39 (1940). — <sup>3)</sup> a. a. O.

— <sup>4)</sup> Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl., Wien (1938).

im Gemisch  $\text{Fe}^{+++}:\text{Cu}^{++} = 1:1$  — Entwickler: EisenII-cyanid — bis je 0,1  $\gamma$ ,  
 im Gemisch  $\text{Fe}^{+++}:\text{Cu}^{++} = 1:10$  — Entwickler: EisenII-cyanid —  $\begin{cases} 0,54 \gamma \text{ Fe} \\ 5,7 \gamma \text{ Cu} \end{cases}$ .

Anorganisch-chromatographische Trennungsmöglichkeiten haben ferner G. Venturello und N. Agliardi<sup>1)</sup> geprüft. Ihre Befunde stellen insofern eine Ergänzung der soeben referierten Arbeiten von Schwab dar, als es sich bei den fraglichen Trennungen zwar gleichfalls um binäre, jedoch durchweg um andere als die von Schwab geprüften Kombinationen handelt. Die Trennungen von Venturello und Agliardi sind im folgenden unter kurzer Angabe der Wasch- und Entwicklerflüssigkeit in Tabelle II (S. 114/115) zusammengestellt. Zu einer Reihe von ihnen teilen die Verfasser weitere Einzelheiten mit, auf deren Wiedergabe im Rahmen eines Berichtes verzichtet werden muß. Adsorbens: Aluminiumoxyd, standardisiert, nach Brockmann „Merck“.

Auf Grund ihrer Einzelbefunde suchen die Verfasser eine umfassende Adsorptionsreihe aufzustellen, bei der allerdings gewisse Abweichungen von der Schwabschen Reihe zu vermerken sind.

Die gleichen Verfasser<sup>2)</sup> berichten über die chromatographischen Trennungen  $\text{Mg}^{++}\text{-Be}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}\text{-Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}\text{-Be}^{++}$  und  $\text{Al}^{+++}\text{-Mg}^{++}\text{-Be}^{++}$ . Sie bedienen sich hierzu der üblichen Säule von etwa 5 mm Weite und etwa 20 cm Höhe, als Adsorbens, wie oben, des standardisierten Aluminiumoxyds nach Brockmann. Als Entwickler bewährt sich 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon<sup>3)</sup>, das zu 0,05% in 0,2 n-Natronlauge gelöst angewendet wird und unter den richtigen Arbeitsbedingungen, im Gegensatz zu anderen organischen Reagenzien, selbst nur wenig adsorbiert wird. Zur Ausführung einer Analyse wird das Adsorbens zunächst mit 2 n-Natronlauge, darauf mit Wasser gewaschen, alsdann mit der Probe (0,25 ccm 0,1 m-Lösung) versetzt, abermals gut mit Wasser und endlich wieder mit 2 n-Natronlauge<sup>4)</sup> gewaschen. Nun gibt man die nach obiger Vorschrift angesetzte Reagenslösung auf die Säule, wobei sich die charakteristischen Farben ausbilden.  $\text{Be}^{++}$  liefert einen hellblauen,  $\text{Mg}^{++}$  einen dunkelblauen Ton, während das Reagens allein infolge teilweiser Adsorption die Säule rotviolett färbt. Mit  $\text{Al}^{+++}$  wird keine charakteristische Eigenreaktion erhalten, jedoch tritt im Gebiet der Al-Adsorption eine Verstärkung der normalen Reagensfärbung auf. Demgemäß werden bei Trennungen die folgenden Zonen erhalten:

|                                                 |       |                 |  |                 |  |                                       |
|-------------------------------------------------|-------|-----------------|--|-----------------|--|---------------------------------------|
| $\text{Mg}^{++}\text{-Be}^{++}$                 | . . . | dunkelblau (Mg) |  | hellblau (Be)   |  | rotviolett (Reagens),                 |
| $\text{Al}^{+++}\text{-Mg}^{++}$                | . . . | rotviolett (Al) |  | dunkelblau (Mg) |  | rotviolett (Reagens),                 |
| $\text{Al}^{+++}\text{-Be}^{++}$                | . . . | rotviolett (Al) |  | hellblau (Be)   |  | rotviolett (Reagens),                 |
| $\text{Al}^{+++}\text{-Mg}^{++}\text{-Be}^{++}$ |       | rotviolett (Al) |  | dunkelblau (Mg) |  | hellblau (Be)   rotviolett (Reagens). |

<sup>1)</sup> Annali Chim. Appl. 30, 224 (1940). — <sup>2)</sup> Annali Chim. Appl. 30, 220 (1940). — <sup>3)</sup> Hierzu vgl. auch den vorhergehenden Bericht. — <sup>4)</sup> Wichtig vor allem beim Gemisch  $\text{Mg}^{++}\text{-Be}^{++}$ , andernfalls schlechte Trennung.

Tabelle II.

Anordnung in alphabetischer Folge; das erstgenannte Metall liefert die obere Zone.

|                                                  | Waschflüssigkeit                                         | Entwickler                                                                   |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Ag <sup>+</sup> —As <sup>+++</sup>               | Na-tartrat                                               | H <sub>2</sub> S                                                             |
| Ag <sup>+</sup> —Be <sup>++</sup>                | H <sub>2</sub> O                                         | 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon *) †) a                                         |
| Ag <sup>+</sup> —Mg <sup>++</sup>                | H <sub>2</sub> O                                         | 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon *) †) b                                         |
| Ag <sup>+</sup> —SbO <sup>+</sup>                | H <sub>2</sub> O                                         | H <sub>2</sub> S                                                             |
| As <sup>+++</sup> —Au <sup>+++</sup>             | H <sub>2</sub> O                                         | H <sub>2</sub> S + 1 Tropfen HCl verd.                                       |
| As <sup>+++</sup> —Be <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | As mit H <sub>2</sub> S, Be mit 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon *) †)           |
| As <sup>+++</sup> —Co <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | H <sub>2</sub> S                                                             |
| As <sup>+++</sup> —Cr <sup>+++</sup>             | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S 2) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                     |
| As <sup>+++</sup> —Fe <sup>+++</sup>             | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S + wenig Tropfen HCl 2) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S |
| As <sup>+++</sup> —Hg <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S 2) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                     |
| As <sup>+++</sup> —Mg <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S 2) 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon *) †) c                  |
| As <sup>+++</sup> —Mn <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | H <sub>2</sub> S + verd. HCl                                                 |
| As <sup>+++</sup> —Ni <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | H <sub>2</sub> S + einige Tropfen HCl                                        |
| As <sup>+++</sup> —Ru <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | H <sub>2</sub> S d                                                           |
| As <sup>+++</sup> —Sn <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O + verd. HCl                             | H <sub>2</sub> S                                                             |
| As <sup>+++</sup> —Ti <sup>+</sup>               | H <sub>2</sub> O                                         | H <sub>2</sub> S + verd. HCl                                                 |
| As <sup>+++</sup> —UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S 2) K <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]                 |
| As <sup>+++</sup> —V <sup>+++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S 2) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                     |
| As <sup>+++</sup> —Zn <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S 2) K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                       |
| Au <sup>+++</sup> —Be <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon *) †) e                                         |
| Au <sup>+++</sup> —Cd <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S 2) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                     |
| Au <sup>+++</sup> —Co <sup>++</sup>              | HNO <sub>3</sub> verd.,<br>darauf H <sub>2</sub> O       | NaOH + KJ                                                                    |
| Au <sup>+++</sup> —Cr <sup>+++</sup>             | HNO <sub>3</sub> stark verd.,<br>darauf H <sub>2</sub> O | NH <sub>3</sub>                                                              |
| Au <sup>+++</sup> —Cu <sup>++</sup>              | wenig HNO <sub>3</sub><br>verd., darauf H <sub>2</sub> O | NH <sub>3</sub> + KJ                                                         |
| Au <sup>+++</sup> —Fe <sup>+++</sup>             | H <sub>2</sub> O                                         | KJ                                                                           |
| Au <sup>+++</sup> —Hg <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1) NH <sub>3</sub> 2) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                      |
| Au <sup>+++</sup> —Mg <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon *) †) + KJ f                                    |
| Au <sup>+++</sup> —Ni <sup>++</sup>              | H <sub>2</sub> O (heiß)                                  | KJ (heiß)                                                                    |
| Au <sup>+++</sup> —Pb <sup>++</sup>              | HNO <sub>3</sub> verd.                                   | H <sub>2</sub> S                                                             |
| Au <sup>+++</sup> —Ti <sup>+</sup>               | H <sub>2</sub> O                                         | H <sub>2</sub> S                                                             |
| Au <sup>+++</sup> —UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> | H <sub>2</sub> O                                         | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                            |
| Au <sup>+++</sup> —V <sup>+++</sup>              | H <sub>2</sub> O                                         | 1) H <sub>2</sub> S 2) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                     |

\*) 0,05%ige Lösung in 0,2 n-NaOH; vgl. auch den nachfolgenden Bericht.

— †) Nach besonderer Vorschrift: Die Entwicklerlösung ist hier von unten her einzusaugen, wobei ein Wattebausch am oberen Säulenende das Mitschwemmen des Adsorbens verhindert. Bei der üblichen Art der Entwicklung würde das in oberen Zone entstehende Produkt das Hindurchwandern des Farbreagens stören. — a hellbraun | hellblau. — b hellbraun | dunkelblau. — c gelb | dunkelblau. — d gelb | grau. — e braun | hellblau. — f braun | kräftig blau. — g blau | dunkelgelb.

## Schluß der Tabelle II.

|                                                 | Waschflüssigkeit                                               | Entwickler                                                                        |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Au <sup>+++</sup> —Zn <sup>++</sup>             | H <sub>2</sub> O                                               | 1) H <sub>2</sub> S 2) K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                            |
| Bi <sup>+++</sup> —Ag <sup>+</sup>              | H <sub>2</sub> O                                               | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                                                   |
| Ca <sup>++</sup> —Au <sup>+++</sup>             | H <sub>2</sub> O + 1 Tropfen<br>HCl verd.                      | NH <sub>4</sub> -oxalat + NH <sub>3</sub> + 1,2,5,8-Tetra-<br>oxyanthrachinon*) g |
| Co <sup>++</sup> —Ag <sup>+</sup>               | H <sub>2</sub> O                                               | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]                                             |
| Cr <sup>++</sup> —Ag <sup>+</sup>               | H <sub>2</sub> O                                               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                                 |
| Fe <sup>+++</sup> —Ag <sup>+</sup>              | H <sub>2</sub> O                                               | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                                                   |
| Ga <sup>+++</sup> —Ag <sup>+</sup>              | H <sub>2</sub> O                                               | Morin h                                                                           |
| Hg <sup>+</sup> —Ag <sup>+</sup>                | H <sub>2</sub> O                                               | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                                                   |
| Mo <sup>++++</sup> —As <sup>+++</sup>           | H <sub>2</sub> O                                               | H <sub>2</sub> S                                                                  |
| Os <sup>++++</sup> —Ag <sup>+</sup>             | H <sub>2</sub> O                                               | H <sub>2</sub> S                                                                  |
| Pd <sup>++</sup> —As <sup>+++</sup>             | H <sub>2</sub> O                                               | H <sub>2</sub> S + HCl verd.                                                      |
| Pt <sup>++++</sup> —Au <sup>+++</sup>           | H <sub>2</sub> O                                               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S 1:1 verd.                                       |
| Th <sup>++++</sup> —Ag <sup>+</sup>             | H <sub>2</sub> O                                               | K <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] i                                           |
| UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> —Ag <sup>+</sup>  | H <sub>2</sub> O                                               | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] k                                           |
| V <sup>+++</sup> —Ag <sup>+</sup>               | H <sub>2</sub> O                                               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S                                                 |
| ZrO <sub>2</sub> <sup>++</sup> —Ag <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> O + einige<br>Tropfen verd.<br>HNO <sub>3</sub> | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] l                                           |

\*) 0,05%ige Lösung in 0,2 n-NaOH; vgl. auch den nachfolgenden Bericht.

— h gelb, fluoreszierend | braun. — i braungrün | pomeranzengelb. — k braunrot | pomeranzengelb. — l blaßgrün | pomeranzengelb.

Von einigen organischen Verbindungen als Adsorbentien für die Metalltrennung machen H. Erlenmeyer und Mitarbeiter<sup>1) 2)</sup> Gebrauch. In einer ersten Mitteilung [H. Erlenmeyer und H. Dahn<sup>1)</sup>] wird über die Möglichkeit berichtet, Ionen an pulverisiertes 8-Oxychinolin zu binden, das als solches in reinem Zustand oder — gegen Verwaschung stabiler — in inniger Mischung mit der gleichen bis doppelten Menge Kieselgur angewendet werden kann. Die Abmessungen des benutzten Chromatographierohres belaufen sich auf 5 bis 8 × 0,3 cm. Es wurden günstige Ergebnisse erzielt. Die Bindung der untersuchten Ionen tritt in der nachgenannten Reihenfolge ein: VO<sub>3</sub><sup>'</sup> (grauschwarz), WO<sub>4</sub><sup>''</sup> (gelb), Cu<sup>''</sup> (grün), Bi<sup>+++</sup> (gelb), Ni<sup>''</sup> (grün), Co<sup>''</sup> (rötlich), Zn<sup>''</sup> (gelb mit starker grüner Fluoreszenz), Fe<sup>+++</sup> (schwarz), UO<sub>2</sub><sup>++</sup> (rotorange). Bezüglich des Adsorptionsmechanismus wird oberflächliche Bildung von Metalloxychinolaten angenommen, worauf einerseits die entsprechenden Färbungen der Zonen des Chromatogramms, andererseits deren Reihenfolge schließen läßt, da sie der Löslichkeit der Oxychinolate entspricht. Im Hinblick auf den letzteren Gesichtspunkt hängt die Reihenfolge der Zonen auch vom p<sub>H</sub>-Wert der Analysenlösung bzw. der Entwicklerflüssigkeit ab. So kehrt sich die Bindungsfolge Zn<sup>''</sup>-Fe<sup>+++</sup> in essigsaurer Lösung um; auch die Trennung Ni<sup>''</sup>-Co<sup>''</sup> wird erst nach dem Entwickeln mit verdünnter Essig-

<sup>1)</sup> Helv. Chimica Acta 22, 1369 (1939). — <sup>2)</sup> Helv. Chimica Acta 24, 878 (1941).

säure möglich. Ein einwandfreier Nachweis des Eisens gelang noch bei einer Menge von 2  $\gamma$ .

Ebenso stellen H. Erlenmeyer und W. Schoenauer<sup>1)</sup> die Eigenschaft der Violursäure<sup>2)</sup> für chromatographische Zwecke fest, wobei die genannte Verbindung, die bekanntlich stark gefärbte Salze bildet, ebenfalls sowohl in reinem Zustand als auch in Mischung mit Kieselgur oder BaSO<sub>4</sub>, am zweckmäßigsten jedoch mit Stärke, angewendet werden kann. Als wichtiger Vorteil gegenüber anderen Adsorbentien hat die von den Verfassern aufgefundene Trennungsmöglichkeit innerhalb der Gruppen der Alkalien und der Erdalkalien zu gelten. Die Kationen müssen als Salze schwacher Säuren (z. B. als Acetate) vorliegen; das Waschen der Chromatogramme erfolgt durch Wasser. Die Farben der Adsorptionszonen sind die folgenden: K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Violett, Na<sup>+</sup>: Rotviolett, Mg<sup>++</sup>: Ziegelrot, Ba<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>: Violettröt, Ca<sup>++</sup>: Rot, Cu<sup>++</sup>: Grün, Hg<sup>++</sup>: Gelblich, Pb<sup>++</sup>: Braun. Trotz der zum Teil offenbar nur geringen Nuancierung sollen sich die Gemische K<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-Mg<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Mg<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>-Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>-Ca<sup>++</sup>, sowie die genannten Schwermetalle befriedigend trennen lassen, während dies bei K<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und Ba<sup>++</sup>-Sr<sup>++</sup> infolge der hier zu geringen Farbenunterschiede nicht gelingt. Bei gleichzeitigem Aufbringen der Acetate von K, Ca, Mg, Na erhält man beim Waschen des Chromatogramms die Zonenfolge Violett | Rot | Ziegelrot | Rotviolett. Versuche zu einer quantitativen Anwendung des Verfahrens werden in Aussicht gestellt.

Über anorganische Chromatographie mittels imprägnierten Papiere berichtet H. Flood<sup>3)</sup>.

C. Theorie<sup>4)</sup>. Den Versuch, die Adsorptionsvorgänge auf der chromatographischen Säule mathematisch exakt zu erfassen, unternimmt J. N. Wilson<sup>5)</sup>. Von der fundamentalen Gleichung der Adsorption:  $q/m = f(c)$ <sup>6)</sup> ausgehend, stellt der Verfasser Beziehungen für Ein- und Mehrstoffsysteme auf, die gewisse Voraussagen über Beschaffenheit und Verhalten der Zonen sowohl bei ihrer Bildung als auch bei der Entwicklung des Chromatogramms erlauben. Es ergibt sich hieraus eine theoretische und rechnerische Grundlage der Chromatographie, die mit experimentellen Befunden z. Teil befriedigend, z. Teil wenigstens größenordnungsmäßig im Einklang steht. Im voraus ist allerdings zu bemerken, daß die von Wilson benutzten Gleichungen unter vereinfachenden Annahmen, vor allem der sofortigen Einstellung der Adsorptionsgleichgewichte, unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten, zum Teil auch unter Vernachlässigung der Zwischenräume innerhalb des Adsorbens aufgestellt wurden, womit möglicherweise einige der Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment zu erklären sind.

<sup>1)</sup> Helv. Chimica Acta 24, 878 (1941). — <sup>2)</sup> Auch bei Anwendung anderer, die Gruppe — CO.C(:NOH) — enthaltender Adsorbentien wurden brauchbare Chromatogramme erhalten. Einzelheiten hierüber werden nicht angegeben. — <sup>3)</sup> Diese Ztschrft. 120, 327 (1940). — <sup>4)</sup> Vgl. auch den vorhergehenden Bericht G.-M. Schwab und K. Joekers, vgl. diese Ztschrft. 126, 105 (1943). — <sup>5)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 62, 1583 (1940). — <sup>6)</sup>  $q/m$  = mmol adsorbierter Stoff je mg Adsorbens, im Gleichgewicht mit einer Lösung der Konzentration  $c$  mmol je Kubikzentimeter.

Im einzelnen ist den Gleichungen zu entnehmen, daß die Farbintensität innerhalb einer Zone annähernd gleichmäßig sein muß, wie dies auch der praktische Versuch durchweg ergibt. Die Ableitungen führen weiterhin zu dem Schluß, daß die Zonen während des Entwickelns eigentlich scharf und gleich breit bleiben sollten, eine Folgerung, die im Experiment bekanntlich nur annähernd bestätigt wird. — Bezüglich der Chromatographie von Gemischen ergibt sich, daß vor der Entwicklung die erste Farbzone Anteile jeder Komponente der Lösung, und zwar nach Maßgabe ihrer Anfangskonzentration und ihrer Adsorptionsisotherme, enthält. Diese Ansicht, für die Wilson auch einen experimentellen Beweis anführt, wird in Gegensatz zu der anderer Autoren gesetzt, wonach die erste Farbzone eines gemischten Chromatogramms vor der Entwicklung vorwiegend nur den am stärksten adsorbierbaren Stoff enthält.

Die Wilsonsche Theorie ist grundsätzlich gültig auch für die Capillaranalyse, insbesondere auch für die Arbeitstechnik nach W. G. Brown<sup>1)</sup>. Für die letztere Methode, bei der, wie in einem der obigen Berichte beschrieben, konzentrische Ringzonen erhalten werden, folgt, daß der Flächeninhalt der Zonen konstant bleiben, die Ringe somit beim Fortschreiten der Entwicklung schmaler werden sollten. Daß sich dies experimentell wiederum nicht ganz bestätigt, kann hier — wie bei ähnlichen Diskrepanzen auf der Säule — mit einiger Wahrscheinlichkeit auf den in der Theorie vernachlässigten Störeinfluß der Diffusion zurückgeführt werden.

Endlich ist den Wilsonschen Gleichungen die Erklärung dafür zu entnehmen, warum verschiedenes Medium als Lösungs- und Entwicklerflüssigkeit eine Änderung der Ringbreite bedingt, während dieser Effekt ausbleibt, wenn Bildung und Entwicklung mit ein und derselben Flüssigkeit erfolgen.

Quantitative Voraussagen, wie auch die Beurteilung der Eignung eines gegebenen Adsorbens für bestimmte Zwecke, sind vorerst nur angenähert möglich. Auf Einzelheiten mathematischer Art mußte im Rahmen eines Berichtes an dieser Stelle verständlicherweise verzichtet werden.

R. Klockmann.

**Nephelometrische Endpunktsbestimmung bei Titrationen.** Eine kritische Studie über die Grundlagen des sogenannten Harvard-Prinzips der Atomgewichtsbestimmung veröffentlichten A. F. Scott und F. H. Hurley jun.<sup>2)</sup>. Im Hinblick auf die auch allgemein nephelometrisch interessierenden Befunde sei das Problem in kurzen Worten skizziert: Die Aufgabe laute, reines Halogenid (Chlorid) und Silber gegeneinander zu titrieren. Die genaue Endpunktsermittlung nach dem genannten Prinzip erfolgt alsdann in der Art, daß in der Gegend des Endpunktes je 2 kleine Proben der mit Bodenkörper gesättigten Flüssigkeit entnommen werden, deren eine mit Ag<sup>+</sup>, deren zweite mit Halogenid versetzt wird und deren hierbei entstehende Opaleszenzen miteinander ver-

<sup>1)</sup> Nature **143**, 337 (1939); vgl. diese Ztschrft. **126**, 102 (1943). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1297 (1937).

glichen werden. Gleichheit der letzteren wurde, zunächst unbewiesen, als Kriterium für den Äquivalenzpunkt der zugrunde liegenden Silber-Halogenid-Titration angesehen.

Scott und Hurley zeigen, daß die Richtigkeit oder Fehlerhaftigkeit dieser stillschweigenden Annahme wesentlich von der Vorbehandlung der Lösung abhängt. Findet die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes im Verlauf der Titration bei Zimmertemperatur statt, so ergeben die nephelometrischen Messungen an den mit Halogenid wie mit Silber versetzten Proben in der Tat innerhalb der Fehlergrenze genau gleich starke Opalescenzen, wie dies auch schon in älteren Arbeiten von Th. W. Richards und R. C. Wells<sup>1)</sup>, von C. R. Johnson<sup>2)</sup> sowie von A. F. Scott und C. R. Johnson<sup>3)</sup> festgestellt worden ist. Anders liegen die Verhältnisse dagegen, falls die Silber-Chlorid-Titration bei 0° erfolgt, welche letztere Temperatur der geringeren und demgemäß günstigeren Löslichkeit des Silberchlorids wegen häufig vorgezogen wird. Das Opalescenzverhältnis ist alsdann am wahren Äquivalenzpunkt in dem Sinne verschoben, daß bei Gegenwart des Silberüberschusses stärkere Trübung herrscht als in der chloridübersättigten Probe. Zahlenmäßig wird das Trübungsverhältnis von Scott und Hurley nach Sättigung bei Zimmertemperatur zu 1,0<sub>3</sub>, nach Sättigung bei etwa 0° im Mittel zu 1,5 angegeben<sup>4)</sup>. Durch Versuche wird belegt, daß der offenbare Überschuß an Chlorid nicht auf etwaige Adsorptionseffekte, sondern darauf zurückzuführen ist, daß die Opalescenz der nephelometrischen Suspensionen den Konzentrationen des Silbers und des Chlorids in der Lösung nicht unter allen Bedingungen streng proportional verläuft und überdies die Abhängigkeit zwischen Opalescenz und Konzentration für beide Arten von Überschuß-Ionen nicht die gleiche ist. Der Betrag beider Diskrepanzen hängt seinerseits von der Menge vorhandenen Chlorsilbers ab, derart, daß die Abweichungen bei niedriger AgCl-Konzentration (0°!) am größten sind und mit steigender Konzentration abnehmen, um bei einer der Zimmertemperatur entsprechenden Sättigungsmenge vernachlässigt werden zu können (Kurvenbild hierzu im Original). — Ein Erklärungsversuch der Verfasser baut sich auf der Löslichkeitsbeeinflussung des Silberchlorids durch Chloridüberschuß auf. Die Auswirkungen der Befunde auf Atomgewichtstitrationen werden kurz erörtert.

R. Klockmann.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler.

**Stahl und Eisen.** In Anbetracht der großen Erfolge, die die Anwendung der neueren optischen Meßgeräte bei der Analyse von Stahl brachte, zieht

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 27, 459 (1905). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 540, 2237, 2581 (1913); vgl. auch diese Ztschrft. 91, 441 (1933). —

<sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 52, 2638 (1930); Journ. Phys. Chem. 33, 1975 (1929). — Vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. 52, 3586 (1930). — <sup>4)</sup> Mittel aus 6 bzw. 5 Belegwerten der Verfasser.

H. Endraß<sup>1)</sup> das lichtelektrische Colorimeter nach H. Hirschmüller-W. Bechstein<sup>2)</sup> zur Bestimmung einiger wichtiger Legierungsbestandteile von Stählen heran, da es, wie der Verfasser angibt, die Vorteile des Photoelementes mit optisch einwandfreier Bauart verbindet und dabei schnell arbeitet und handlich ist. Nach einer Beschreibung der allgemeinen Arbeitsweise mit dem Instrument macht der Verfasser genaue Angaben über die von ihm durchgeführte Bestimmung von Mangan, Chrom, Vanadin und Molybdän.

Für die Manganbestimmung hat sich die bekannte Bildung von Permangansäure durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat als günstigste Form erwiesen. Als Filter wurden die Wellenlängen  $546\mu\mu$  und  $578\mu\mu$  herangezogen; mitgebildetes Dichromat absorbiert Licht dieser Wellenlängen nur in sehr geringem Maße. Auch die grüne Farbe von Nickelsalz übt bis zu 5% Nickel keinen merklichen Einfluß aus. Die erreichte Genauigkeit beträgt bei Gehalten bis zu 0,69%  $\pm 0,01\%$ .

Das Chrom wird als Dichromat bestimmt, und zwar vorzugsweise in alkalischer Lösung, da in saurer Lösung ein Nickelgehalt stört und hier außerdem die Extinktionskurve flacher verläuft. Am größten ist die Extinktion des blauen Lichtes der Wellenlänge  $436\mu\mu$ . Die Abweichung vom Sollwert beträgt nach der vom Verfasser aufgestellten kleinen Tabelle bei 1,92% Chrom 0,00 bis  $-0,02\%$ ; bei 0,20% Chrom wurde der wahre Gehalt an zugegebenem Chrom gefunden.

Die braunrote Färbung der Pervanadinsäure eignet sich für die Bestimmung des Vanadins, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß die Bildung der Persäure erst bei einem Schwefelsäuregehalt von 10% quantitativ ist. Bei einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd ist die Pervanadinsäure mehrere Stunden lang beständig. Der günstigste Meßbereich liegt im Gebiet der Wellenlänge  $436\mu\mu$ . An Begleitelementen stören Titan und Molybdän. Die Bildung der orangegefärbten Pertitansäure kann aber durch Zusatz von überschüssigem Natriumfluorid verhindert werden, während bei Gegenwart größerer Mengen von Molybdän das Grünfilter  $546\mu\mu$  statt des Blaufilters  $436\mu\mu$  verwendet werden muß. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit dem vorhandenen Gehalt ist nahezu vollständig.

Für die photocolorimetrische Bestimmung von Molybdän diskutiert der Verfasser eine Reihe von Farbreaktionen, die schon von anderer Seite in Betracht gezogen oder vorgeschlagen worden sind. Gegen die Verwendung des roten Molybdänrhodanids für derartige Arbeitsweisen spricht die große Unbeständigkeit der Verbindung; auch das Phenylhydrazinverfahren führt nach des Verfassers Feststellungen nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Noch mehr als beim Phenylhydrazinverfahren streuten die Ergebnisse bei Heranziehung des bei der Reduktion von Alkalimolybdaten in saurer Lösung entstehenden Molybdänblaus.

<sup>1)</sup> Arch. f. Eisenhüttenwesen 15, 447 (1941/42). — <sup>2)</sup> E. Landt und H. Hirschmüller, Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. 37, 449 (1937); vgl. diese Ztschrft. 120, 445 (1940).

während die Reaktion mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl, abgesehen davon, daß diese vom  $p_H$ -Wert abhängt, wegen des sehr hohen Preises dieses Reagens ausgeschiedet. Als letzte Farbreaktion bespricht der Verfasser die von J. Stahl<sup>1)</sup> beobachtete Gelbfärbung der Molybdänsäure und der Molybdate mit Brenzcatechin. Am günstigsten ist für die Bestimmung im Stahl die Farbstärke in essigsaurer Lösung, die durch Zusatz von Natriumacetat zu puffern ist, da die Intensität der Färbung vom  $p_H$ -Wert abhängt. Da die Farbstärke außerdem von der Konzentration an Brenzcatechin und Essigsäure abhängt, muß stets mit den gleichen Mengen dieser Reagenzien gearbeitet werden. Die tiefer als die sauren Lösungen gefärbten alkalischen Lösungen eignen sich wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nicht, in mineral-sauren Lösungen ist die Färbung hingegen wieder zu schwach. Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zerstören die Färbung fast vollständig. Da bei den Molybdän-Brenzcatechin-Lösungen das Lambert-Beersche Gesetz nicht streng erfüllt wird, kann ein Extinktionsfaktor nicht angegeben werden, vielmehr müssen die gesuchten Werte der Eichkurve entnommen werden. Da mehrere andere Metallsalze außer Molybdän ebenfalls mit Brenzcatechin gefärbte Verbindungen geben, z. B. EisenII- und Titansalze, müssen diese mittels Natronlauge abgetrennt werden. Das in das alkalische Filtrat gelangende Vanadin stört als Vanadat; wird es jedoch zu Vanadylsalz reduziert, so macht ein Gehalt von bis zu 10 mg/100 ccm nichts mehr aus. Die Störung durch Wolfram erreicht bei 5 mg/100 ccm meßbare Werte. Für die Messung wird das Filter der Wellenlänge 436  $\mu$  verwendet. Die Meßgenauigkeit beträgt nach den Angaben des Verfassers  $\pm 0,02\%$ . Der Verfasser zieht aus den angegebenen Feststellungen heraus das Rhodanid- und das Brenzcatechinverfahren in engere Wahl. Das erstere gestaltet sich viel einfacher als das zweite, besonders weil keine Abtrennung von anderen Legierungsbestandteilen vorgenommen zu werden braucht; nachteilig ist aber dabei die Unbeständigkeit des Farbkomplexes. Die Schwierigkeiten und Nachteile des Brenzcatechinverfahrens sind aus dem hier Wiedergegebenen ersichtlich.

Über eine qualitative und halbquantitative Spektralanalyse auf Mangan, Chrom, Vanadin, Molybdän, Kobalt, Titan, Kupfer und Wolfram in Stählen, die in wenigen Minuten ausgeführt werden kann, macht A. Fisher<sup>2)</sup> einige Angaben. Hierzu wird das Funken- oder Bogenspektrum der Untersuchungsprobe mit dem Eisenspektrum und auf Karten niedergelegten Vergleichsspektren verglichen.

Für einige Sonderfälle der Analyse von Eisen und Stahl läßt sich die Anwendung der zeitraubenden und äußerste Sorgfalt erheischenden Mikroanalyse nicht umgehen, wie P. Klinger, W. Koch und G. Blaschczyk<sup>3)</sup> in der Einleitung zu ihrer Veröffentlichung: „Mikroanalytische Prüfverfahren zur Untersuchung von Eisen und Stahl“ betonen. Es handelt sich dabei vor allem um die Analyse von Zunderbildungen, Einschlüssen, Materialeseigerungen, um die Schichtenbildungen an Schweiß-

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **25**, 1600 (1892). — <sup>2)</sup> Foundry Trade Journ. **3**, 112 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1849 (1941). — <sup>3)</sup> Angew. hem. **53**, 537 (1940); Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **3**, 255 (1940).

nähten und um Untersuchungen an Oberflächen im weiteren Sinne des Begriffes. Es kommen hinzu die Bestimmungen kleiner Oxydeinschlüsse, die Analyse isolierter Sulfide, Nitride und Carbide. Die Schwierigkeiten der Mikroanalyse steigen natürlich je nach der Art der vorzunehmenden Bestimmung, so daß z. B. eine Kohlenstoffbestimmung bei Vorliegen von nur 10 mg Substanz kaum durchführbar ist, während sich demgegenüber bei Vorhandensein von 100 mg der Anwendungsbereich der Mikroanalyse erheblich steigert. Dabei ist zu beachten, daß auch hier die Durchführung einer doppelten Analyse anzustreben ist. Für eine Reihe von Legierungsbestandteilen sind auch solche hochempfindlichen Bestimmungsverfahren bereits bekannt, die die Analyse mit 10–20 mg durchzuführen gestatten, so z. B. für Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel, Chrom, Wolfram, Aluminium. Unter Umständen kann die Heranziehung photometrischer Methoden eine ausreichende Empfindlichkeit ergeben, so z. B. bei Reaktionen auf Molybdän, Nickel, Silicium und Titan.

Für die Probenahme der erforderlichen kleinen Substanzmengen unter den manchmal schwierigen Verhältnissen hat sich eine Reihe besonderer Maßnahmen bewährt, so z. B. die Verwendung einer Zahnbohrmaschine, wie sie von P. Klinger<sup>1)</sup> erwähnt wird. Zur Trennung von unmagnetischem Material vom magnetischen aus den abgetrennten Spänen wird ein Magnet verwendet. Auch die direkte Ablösung von Oberflächenelementen, wie sie P. Klinger und W. Koch<sup>2)</sup> angegeben haben, oder die ebenfalls von P. Klinger und W. Koch<sup>3)</sup> ausgearbeitete elektrolytische Abtrennung zur Isolierung kleiner nichtmetallischer Einschlüsse kann herangezogen werden.

Die von den Verfassern ausgearbeiteten und angegebenen Arbeitsvorschriften für die quantitative Mikroanalyse beziehen sich zunächst auf Kohlenstoff, Eisen, Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel, Aluminium, Chrom, Nickel, Molybdän, Wolfram, Titan und Vanadin in Stahl oder ähnlich zusammengesetzten Stoffen für eine Einwage von möglichst nicht mehr als 10 mg.

Die Verbrennungs- und Absorptionsapparatur für die Bestimmung von Kohlenstoff lehnt sich, von einigen Abweichungen abgesehen, an die bei der Makroanalyse gebräuchliche an. Wegen der erforderlichen Kürze des Verbrennungsrohres wurden an dessen Enden zum Schutze der Gummistopfen kleine Wasserkühler angebracht. Außerdem wurde eine Vorrichtung aus Quarz zur Beschickung der geschlossenen Apparatur mit dem Schiffchen eingebaut. Statt Phosphorpentoxid wird in die Absorptionsröhren wasserfreies, gekörntes Magnesiumperchlorat gegeben, dessen körnige Struktur bei der Aufnahme von Wasser erhalten bleibt. Natürlich müssen die Absorptionsgeräte für die Kohlensäure bei der geringen Maximalbelastung der Mikrowaage entsprechend klein gehalten werden. Nach einer

<sup>1)</sup> Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 33 (1938); vgl. auch diese Ztschrft. 123, 309 (1942). — <sup>2)</sup> Techn. Mitt. Krupp, 5, 61 (1937); Arch. f. Eisenhüttenwesen 10, 463 (1936/37); vgl. diese Ztschrft. 117, 208 (1939). — <sup>3)</sup> Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 49 (1938); Arch. f. Eisenhüttenwesen 11, 569 (1937/38); vgl. diese Ztschrft. 122, 137 (1941).

genauen Beschreibung der endgültig entwickelten Apparatur und der Arbeitsweise führen die Verfasser in einer Tabelle die Ergebnisse der Makro- und Mikro-Kohlenstoffbestimmung in einer Reihe von Carbiden, Stählen usw. an, aus der sich eine sehr hohe Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate ergibt.

Für die Bestimmung des Eisens empfehlen die Verfasser die titrimetrische oder photometrische, weniger die gravimetrische Arbeitsweise.

Für die volumetrische Bestimmung wird die salzsaure EisenIII-Lösung durch einen Cadmiumreduktor in ein mit Kohlendioxyd durchspültes Kölbchen gegeben und unter Verwendung von o-Phenanthrolin-Ferrosulfatlösung als Redoxindikator mit Cerisulfat titriert. Zur photometrischen Bestimmung eignet sich das Rhodanidverfahren und die Bestimmung als zweiwertiges Eisen mit o-Phenanthrolinhydrochlorid. Beide Verfahren erreichen die hohe Empfindlichkeit von 3 bzw. 2  $\gamma$  Eisen in 10 *ccm*.

Zur Bestimmung des Siliciums wird das gewichtsanalytische Verfahren empfohlen; die von den Verfassern früher angewendete colorimetrische Bestimmung leidet unter den durch die zu verwendenden Chemikalien verursachten hohen Werte der Blindversuche. Zur Verwendung kommen 20–50 *mg* Substanz; das Veraschen wird in einem genau beschriebenen kleinen elektrischen Spezialofen vorgenommen. Die Abweichungen der mikroanalytisch gefundenen Werte von den auf makroanalytischem Wege festgestellten betragen 0,00 bis  $\pm 0,08\%$  bei einem Gehalt von 0,29–4,82% Silicium in den Proben.

Die bekannte Bildung von Übermangansäure durch Oxydation von Mangansalzen mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat und die photometrische Messung der entstandenen Färbung bilden die Grundlage für die Mikrobestimmung von Mangan. Außerdem werden 2 *ccm* 2%ige Natriumfluoridlösung zugesetzt. Die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt 8  $\gamma$ /10 *ccm*. Wenn das Mangan nicht durch ein Trennungsvorgehen isoliert wird, so sind für je 5% Chrom 0,015% Mangan in Abzug zu bringen, wenn mit Filter S 53 gemessen wird. Die Höchstabweichung von den auf makroanalytischem Wege gefundenen Werten beträgt  $+0,02\%$  bei bis zu 1,52% Mangan.

Für die Mikrobestimmung des Phosphors aus 10 *mg* Substanz eignet sich die photometrische Messung des eine milchige Trübung bildenden Strychninphosphormolybdats, das W. Koch<sup>1)</sup> schon für die 100 *mg*-Analyse vorgeschlagen hat. Bei legierten Stählen müssen schwache Eigenfärbungen, insbesondere durch Chrom- und Nickelsalze, kompensiert werden. Die Empfindlichkeit der Strychninphosphormolybdatreaktion ist außerordentlich hoch und beträgt etwa 1  $\gamma$ /25 *ccm*.

Weniger befriedigend sind die für die Bestimmung des Schwefels zur Verfügung stehenden Methoden. Das verbrennungsanalytische Verfahren von C. Holthaus<sup>2)</sup> liefert zwar bei einer Einwage von 1 *g* auf  $1/1000\%$  genaue

<sup>1)</sup> Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 37 (1938); Arch. f. Eisenhüttenwesen 12, 69 (1938/39); vgl. diese Ztschrft. 123, 217 (1942). — <sup>2)</sup> Stahl u. Eisen 44, 1514 (1924); Bericht Nr. 41 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (1924); vgl. diese Ztschrft. 85, 390 (1931).

Resultate, jedoch genügt diese Genauigkeit nicht für Einwagen von 10 *mg*. Die sehr empfindliche Reaktion der Bildung von Bleisulfid zeigt häufig große Schwankungen. Am geeignetsten für die Schwefelbestimmung in unlegierten Stählen oder in Sulfidrückständen ist die photometrische oder titrimetrische Bestimmung als Cadmiumsulfid aus dem durch reduzierendes Lösen erhaltenen Schwefelwasserstoff. Hierzu wird das erhaltene Cadmiumsulfid in genau eingestellter Jodlösung gelöst. Zur photometrischen Messung wird die Differenz der Farbtiefe der ursprünglichen Jodlösung mit der bei der Behandlung des Cadmiumsulfids erhaltenen im Licht der Quecksilberdampflampe mit dem Filter Hg 436 gemessen; zur titrimetrischen Messung, die sich besonders für isolierte Sulfide eignet, wird die durch das Sulfid reduzierte Jodlösung mit einer Thiosulfatlösung, von der 1 *ccm* 0,2 *mg* Schwefel entsprechen, titriert. Beide Verfahren lassen eine Genauigkeit von 20  $\gamma$  Schwefel erzielen.

Zur Aluminiumbestimmung werden zwei Verfahren empfohlen: Ein photometrisches auf der Grundlage der Verbindung mit Eriochromcyanin<sup>1)</sup> aus Lösungen mit einem  $p_H$ -Wert von 6,0 und ein gewichtsanalytisches mit o-Oxychinolin (Oxin). Die Empfindlichkeit der Bestimmung mit Eriochromcyanin beträgt 10  $\gamma$ /100 *ccm*. Die Messung erfolgt im grünen Licht des Filters S 53. Für Aluminiumgehalte von 0,05—2,5% genügt eine Einwage von 5—20 *mg*, für solche von 0,001—0,05% sind Einwagen von 0,1—0,5 *g* erforderlich. Wenn es sich um die Bestimmung von Gehalten über 2,5% handelt, so empfiehlt sich das gewichtsanalytische Verfahren mit o-Oxychinolin.

Zur Bestimmung des säurelöslichen bzw. alkalilöslichen Stickstoffs wird die Probe in Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 gelöst, das gebildete Ammoniumchlorid mit besonders gereinigter Natronlauge erhitzt und das Destillat mit Neßlers Reagens angefärbt. Die entstandene Färbung wird photometrisch im violetten Licht der Quecksilberdampflampe unter Verwendung des Filters Hg 436 gemessen. Bei sehr geringen Stickstoffgehalten wird das salzsauer gemachte Destillat auf ein kleines Volumen von etwa 5 *ccm* eingeeengt, mit entsprechend weniger Reagens versetzt und in einer Mikrobürette gemessen. Belege zur Stickstoffbestimmung haben P. Klinger und W. Koch<sup>2)</sup> in einer früheren Arbeit mitgeteilt.

Zwei verschiedene Formen schlagen die Verfasser für die photometrische Bestimmung des Chroms vor, nämlich als gelbes Chromat selbst oder als die violette Verbindung mit Diphenylcarbazon, die das Chromat in schwefelsaurer Lösung mit dem Reagens bildet. Das gelbe Chromat kann nach Berücksichtigung verschiedener Blindwerte photometriert werden. Die Bestimmung mit Diphenylcarbazon kann nur bei Vorliegen sehr geringer Chrommengen und bei Abwesenheit von Vanadin und Molybdän vorgenommen werden. Auch die titrimetrische Bestimmung mit Kaliumjodid

<sup>1)</sup> W. Koch, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 37 (1938); Arch. f. Eisenhüttenwesen 12, 69 (1938/39); vgl. diese Ztschrft. 123, 217 (1942). —

<sup>2)</sup> Techn. Mitt. Krupp 5, 61 (1937); Arch. f. Eisenhüttenwesen 10, 463 (1936/37); vgl. diese Ztschrft. 117, 208 (1939).

und Natriumthiosulfat kann herangezogen werden; sie läßt unter Verwendung einer normalen Mikrobürette oder Wägebürette bei Einwagen von 10—20 mg eine hinreichende Genauigkeit erzielen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt etwa 10  $\gamma$ .

Die Mikrobestimmung des Nickels kann nach Vorschlag der Verfasser auf drei Arten mit Vorteil vorgenommen werden: Auf photometrischem, elektrolytischem oder polarographischem Wege. Photometriert wird die rote Verbindung des dreiwertigen Nickels mit Dimethylglyoxim, die in ammoniakalischer Lösung erhalten wird und zum Unterschied von der des zweiwertigen Metalls nicht ausfällt. Als Makroanalyse wurde diese Bestimmungsform von W. M. Murray jun. und S. E. Q. Ashley<sup>1)</sup> beschrieben. Die Mikroelektrolyse, die eine Genauigkeit von 10—20  $\gamma$  erreichen läßt, eignet sich wegen der Verschiedenheit der Abscheidungspotentiale auch zur Trennung von anderen Metallen. Zu ihrer Durchführung haben die Verfasser zwei besonders geeignete Einrichtungen angegeben. Liegt neben Nickel auch Kobalt vor, so wird dieses mit abgeschieden. Das Nickel muß dann nach den Lösungen der auf der Kathode niedergeschlagenen Metalle für sich bestimmt werden. Als genauer und eleganter schlagen die Verfasser das polarographische Verfahren vor, das sich in Verbindung mit dem elektrolytischen zur Bestimmung geringster Mengen an Nickel und Kobalt im Stahl eignet. Hierauf haben, wie die Verfasser mitteilen, schon M. v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch und E. Krath<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht.

Molybdän wird nach der von A. Eder<sup>3)</sup> für die Gegenwart von Eisen modifizierten Farbreaktion der Molybdate mit ZinnII-chlorid und Kaliumrhodanid in saurer Lösung bestimmt, wobei für die Zwecke der Mikroanalyse einige kleine Änderungen erforderlich waren. Photometriert wird mit dem Filter S 47; die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt 15  $\gamma$  Mo/50 ccm, die Abweichungen von den makroanalytischen Werten betragen bis zu  $\pm 0,03\%$  bei einem Molybdängehalt von 0,04—2,4%.

Die von den Verfassern angewendete Bestimmung des Wolframs beruht auf der durch Hydrochinon in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Wolframsäure hervorgerufenen roten Färbung<sup>4)</sup>, jedoch führt diese Methode nach den Erfahrungen der Verfasser nur bei Gehalten von über 1% Wolfram zu brauchbaren Ergebnissen. Die Empfindlichkeit beträgt 100  $\gamma$ /50 ccm.

Zur Bestimmung des Titans werden zwei Farbreaktionen herangezogen: Einmal die Färbung mit Wasserstoffsuperoxyd, bei der aber das Eisen vorher abgetrennt werden muß, ferner die von P. Klinger und W. Koch<sup>5)</sup> für die Makroanalyse bereits angegebene Rotfärbung mit Chromotropsäure, für die das Eisen nicht beseitigt zu werden braucht. Die

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 1 (1938). — <sup>2)</sup> Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2, 59 (1939); vgl. diese Ztschrft. 123, 354 (1942). —

<sup>3)</sup> Arch. f. Eisenhüttenwesen 11, 185 (1937/38); vgl. diese Ztschrft. 117, 141 (1939). — <sup>4)</sup> Vgl. G. Bogatzki, diese Ztschrft. 114, 170 (1938). — <sup>5)</sup> Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2, 179 (1939); Arch. f. Eisenhüttenwesen 13, 127 (1939/40).

Empfindlichkeit der Messung als Pertitansäure beläuft sich auf  $30 \gamma/10 \text{ ccm}$ , diejenige der Messung als Chromotropsäureverbindung auf  $7 \gamma/50 \text{ ccm}$ . Liegt neben dem Titan auch Vanadin vor, so werden nach der Wasserstoffsuperoxydmethode beide Elemente zusammen bestimmt. Zur Einzelbestimmung wird dann das Titan in einer Sonderprobe nach dem Chromotropsäureverfahren gemessen und der Vanadinegehalt aus den beiden Extinktionskoeffizienten nach einer von den Verfassern angegebenen Formel berechnet. Beim Wasserstoffsuperoxydverfahren wird im Licht des Filters Hg 436 gemessen, die Chromotropsäureverbindung des Titans mit Filter S 47. Die Empfindlichkeit der Vanadinbestimmung beträgt  $50 \gamma$  Vanadin in  $10 \text{ ccm}$ . Außer dem angegebenen photometrischen wird auch das polarographische Verfahren empfohlen.

Ein besonderes Kapitel widmen die Verfasser den bei der mikroanalytischen Stahlanalyse anzuwendenden Trennungsmethoden, bei denen manche der in der Makroanalyse angewendeten Möglichkeiten wegen der Notwendigkeit eines möglichst geringen Flüssigkeitsvolumens, d. h. Vermeidung eines höheren Salzgehaltes, auszuschließen sind. Auch neben der Kohlenstoffbestimmung können keine anderen Bestandteile untersucht werden, oder aber dies ist, z. B. bei der Stickstoffbestimmung, nur teilweise der Fall. Es sind für mikroanalytische Zwecke diejenigen Trennungsmethoden zu empfehlen, bei denen keine oder nur geringe Mengen neuer Substanzen hinzukommen. Als solche werden genannt: Die Äthertrennung, die Elektrolyse, die Trennung durch direkten Carbonataufschluß mit beschränkter Carbonatmenge und, unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßnahmen, die Ammoniakfällung.

Für die Abtrennung des Eisens durch Ausäthern wird ein zum kontinuierlichen Betrieb geeigneter Apparat beschrieben, bei dem aus einem Kolben verdampfender Äther in einem Kühler kondensiert wird, dann die zu extrahierende Flüssigkeit durchperlt und nach der Beladung mit Eisen(III)-chlorid in das Verdampfungsgefäß überläuft. Zur Bestimmung von Vanadin, Molybdän und Phosphorsäure ist die Ausätherung nicht geeignet, da diese Bestandteile ebenfalls wenigstens teilweise im Äther löslich sind. Die elektrolytische Abtrennung, und zwar an der Quecksilberkathode, wie sie A. T. Etheridge<sup>1)</sup> angegeben hat, wird für die Trennung des Eisens, Chroms, Nickels, Mangans und Kobalts von Aluminium, Titan, Vanadin und Phosphor vorgeschlagen. Das sich bei größeren Mengen nicht vollständig an der Anode abscheidende Mangan kann in der verbleibenden Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge gefällt werden. Etwa in Lösung gegangenes Quecksilber wird durch Schwefelwasserstoffwasser beseitigt. Eine große Rolle spielt in der Mikroanalyse der Carbonataufschluß, bei dem 10–20 mg des Probegutes im Platintiegel mit 0,5 g Natriumcarbonat geschmolzen werden. Metallische Produkte löst man zuvor in Säure und dampft die Lösung ein. Beim Carbonataufschluß erreicht man eine gleichzeitige Trennung von Aluminium, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram und Phosphor, die in die

<sup>1)</sup> Analyst 54, 141 (1929); vgl. diese Ztschrft. 88, 54 (1932).

wäßrige Lösung des Aufschlusses gehen, von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Titan, die sich im Rückstand befinden. Nötigenfalls ist der Rückstand ein zweites Mal mit Natriumcarbonat zu schmelzen. Mit dem Sodaaufschluß kann die Kieselsäure- bzw. Siliciumbestimmung verbunden werden. Zur weiteren Trennung der im Rückstand des Carbonataufschlusses befindlichen Oxyde kann man eine Ammoniakfällung heranziehen, durch die z. B. Mangan und Eisen von Nickel, Kobalt und Kupfer getrennt werden. Um eine große Anreicherung an Ammoniumsalzen zu vermeiden, empfehlen die Verfasser folgendes Vorgehen: Die saure Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 5 *ccm* Wasser in Lösung gebracht. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und in ein Gemisch von 10 *ccm* konz. Ammoniak und 5 *ccm* 3%igem Wasserstoffsuperoxyd gegossen. Nach dem Verkochen des Sauerstoffes und nach Absitzenlassen des Niederschlages wird filtriert. Gegebenenfalls wird die Trennung wiederholt.

Die Verfasser bemerken noch, daß die aufgeführten Untersuchungsverfahren nur Anfänge sind, doch führten sie schon zu manchen, durch Literaturangaben belegten, wertvollen Resultaten. Eine Reihe von Beispielen aus der Eisen- und sonstigen Metallindustrie erläutert die Bedeutung der vorgeschlagenen Verfahren für schwierige Sonderfälle. A. Eichler.

### III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

#### 2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Kainrath.

Bei der Bestimmung von Alkoxyd nach der Methode von F. Vieböck und A. Schwappach<sup>1)</sup> treten nach S. Kinsman und C. R. Noller<sup>2)</sup> Schwierigkeiten auf, wenn zu wenig Brom vorhanden ist, um alles Bromjod zu Jodsäure zu oxydieren. Im Gegensatz zu anderen Autoren, die für eine Probe von 20–50 *mg* 6–7 Tropfen Brom anwenden, verlangen die Verfasser für je 10 *mg* Methoxyd oder 15 *mg* Äthoxyd 0,3 *g* oder 0,1 *ccm* Brom. Da Brommangel bei Zugabe der Ameisensäure sofort am Nichtverschwinden der Färbung erkannt wird, besteht die Möglichkeit, den Fehler durch nachträgliche Bromzugabe auszugleichen. Die Resultate sind ebenso genau, wie wenn von vorneherein genügende Brommengen zugegen sind.

P. Kainrath.

**Konjugierte Doppelbindungen.** Ein von K. A. Pelikan und J. D. v. Mikusch<sup>3)</sup> durchgeführter Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung konjugierter Doppelbindungen zeigt, daß nur die Methode von H. P. Kaufmann und J. Baltes<sup>4)</sup> richtige Werte liefert. Nach D. A. Ellis und R. A. Jones<sup>5)</sup> werden unregelmäßige, von der Ein-  
 wage abhängende, zu hohe Werte erhalten.

P. Kainrath.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschrift. 91, 395 (1933). — <sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 424 (1938). — <sup>3)</sup> Oil and Soap 14, 209 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 3548 (1937). — <sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschrift. 110, 122 (1937). — <sup>5)</sup> Vgl. diese Ztschrift. 116, 440 (1939).

Das Einstellen von 2,6-Dichlorphenolindophenol beschreiben M. H. Menaker und N. B. Guerrant<sup>1)</sup>. Die neue Methode gestattet, auf einfache Weise den Titer der zur Bestimmung der Ascorbinsäure verwendeten 2,6-Dichlorphenolindophenollösung festzustellen. Man erhält ähnliche Werte wie beim Einstellen gegen eine Ascorbinsäurelösung, deren Gehalt man jodometrisch festgestellt hat, aber etwas niedrigere Werte als beim Einstellen gegen Citronensaft, was damit erklärt wird, daß Citronensaft außer Ascorbinsäure noch andere mit Jod reagierende Stoffe enthält.

Die gewünschte Menge des Farbstoffs (35–70 mg auf 100 ccm Lösung) wird in einem kleinen Becherglas mit heißem Wasser übergossen und durch ein Filter in einen Meßkolben dekantiert. Diesen Vorgang wiederholt man, bis der Farbstoff völlig gelöst ist. Schließlich wäscht man mit heißem Wasser nach, bis letzteres fast farblos abläuft, und verdünnt nach dem Erkalten bis zur Marke. 15 ccm dieser Lösung bringt man in einen 50 ccm-Erlenmeyerkolben, setzt 0,5–1 g Kaliumjodid und 0,5–1 ccm im Verhältnis 1:4 verdünnte Schwefelsäure zu und schwenkt mehrmals um. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke titriert. Da 1 ccm 0,01 n-Jodlösung 0,88 mg Ascorbinsäure entspricht, entspricht 1 ccm der 0,01 n-Thiosulfatlösung der gleichen Menge.

Das Stellen von 2,6-Dichlorphenolindophenol mit EisenII-verbindungen untersuchen A. J. Lorenz und L. J. Arnold<sup>2)</sup>. Entgegen früheren Vermutungen haben die Autoren nachgewiesen, daß die Reaktion auch bei Gegenwart von Oxalsäure und Metaphosphorsäure normal verläuft. Die Färbung verblaßt in oxalsaurer Lösung beim Endpunkt sehr rasch; die genauesten Werte erhält man, wenn man bis zur ersten, 30 Sek. beständigen Rosafärbung titriert. Die geeignetste EisenII-verbindung ist Mohrsches Salz. 1 g des EisenII-salzes löst man in Wasser, setzt 10 ccm konz. Schwefelsäure zu und verdünnt mit Wasser zum Liter. Zu 2–5 ccm fügt man 5–10 ccm gesättigte (etwa 4%ige) Oxalsäurelösung oder 3%ige Metaphosphorsäure und titriert mit der Farbstofflösung.

1 mg Ascorbinsäure entspricht 0,634 mg Fe<sup>++</sup>, 3,157 mg FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, 2,257 mg FeCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O und 4,45 mg FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6 H<sub>2</sub>O. 1 mg Mohrsches Salz entspricht daher 0,2247 mg Ascorbinsäure<sup>3)</sup>.

Der Fehler der Methode ist wesentlich geringer als bei der jodometrischen Titration.

P. Kainrath.

**Enoltitration.** Der Versuch, das zum Verbrauch des überschüssigen Broms zugesetzte 2-Naphthol durch Diisobutylen zu ersetzen, führte S. R. Cooper und R. P. Barnes<sup>4)</sup> zu einer Verbesserung des Verfahrens nach Kurt H. Meyer<sup>5)</sup>. Die Anwendung von 2-Naphthol erschwert wegen der braunen Farbe seiner alkoholischen Lösung das Erkennen des

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 25 (1938). — <sup>2)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 687 (1938). — <sup>3)</sup> Im Original scheint ein Druckfehler unterlaufen zu sein, da es dort heißt: 1 mg Mohrsches Salz entspricht 0,2247 g Ascorbinsäure, was natürlich unmöglich ist (P. K.). — <sup>4)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 379 (1938). — <sup>5)</sup> Ann. der Chem. 380, 212 (1911).

Punktes, bei dem alles Brom verbraucht ist. Hingegen nimmt Diisobutylen alles überschüssige Brom unter Bildung farbloser Bromide auf. Ein etwaiger Überschuß an Diisobutylen bildet eine langsam verdampfende Ölschicht auf der Oberfläche und stört nicht weiter. Geprüft wurde die Methode an zweimal aus Methanol umkrystallisiertem Dibenzoylmethan. Im Mittel wurden unter den Versuchsbedingungen 95,96% Enol gefunden. Die einzelnen Werte schwankten um 1%, wogegen nach der alten Methode die Schwankungen bis 7% betrugen. Zur Bestimmung wird die gewogene Probe Dibenzoylmethan im Weithals-Erlenmeyerkolben in 25 ccm absolutem Methanol gelöst. Man kühlt auf  $-5^{\circ}$  und fügt einen Überschuß an methanolischer ungefähr 0,1 n-Bromlösung zu. Nach gutem Mischen wird ein kleiner Überschuß an Diisobutylen zugesetzt. Nach 15 Sek. kommen noch 5 ccm 10%ige wäßrige Kaliumjodidlösung dazu, worauf man durch Eintauchen in heißes Wasser unter Schütteln auf  $30^{\circ}$  erwärmt. Nach 5–10 Min. titriert man mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung bis zur hellgelben Farbe und, nach Zusatz von 250 ccm Wasser und 4 ccm einer 0,6%igen Stärkelösung, bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

P. Kainrath.

Mit der Bestimmung von Äthylendibromid befaßt sich eine Arbeit von M. W. Brenner und G. L. Poland<sup>1)</sup>. Dieses setzt beim Kochen mit Kaliumjodidlösung die äquivalente Menge Jod in Freiheit. Gegenwart von Alkohol verhindert Verluste an Jod und Dibromid. Die Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 3 \text{KJ} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{KBr} + \text{KJ}_3$  ist eine Reaktion zweiter Ordnung, geht aber in Gegenwart eines großen Überschusses an Kaliumjodid in eine pseudo-monomolekulare Form über, deren Geschwindigkeit von der Äthylendibromid-Konzentration abhängt. Sind jedoch nur geringe Mengen Äthylendibromid vorhanden, so verläuft sie genügend langsam. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, nicht länger als 180 Min. zu kochen.

Zur Bestimmung werden in einem 250 ccm-Kolben 10 ccm einer 20–30%igen Kaliumjodidlösung, 50 ccm 95%iger Alkohol und die zu analysierende Substanz, die keine störenden Beimengungen, wie organische Jodverbindungen,  $\alpha,\beta$ -Dibromide, oxydierende und reduzierende Stoffe, enthalten darf, 180 Min. unter Rückfluß leicht gekocht. Man kühlt dann auf Raumtemperatur ab und spült den Kühler mit Wasser aus. Das Volumen der Flüssigkeit wird mit Wasser auf etwa 200 ccm gebracht und das in Freiheit gesetzte Jod mit 0,1 oder 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen geringer als 1% des Mittelwertes, die Werte also gut reproduzierbar sind. Es ist jedoch, besonders bei Mengen unter 25 mg, erforderlich, den wahren Gehalt an Hand einer Korrektionskurve zu ermitteln.

P. Kainrath.

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 528 (1938).